



## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Surveillance des HAP

**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**

Programme 2013

Alexandre Albinet – Sophie Tomaz

**INERIS**





## PREAMBULE

# **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'Energie et du Climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de la Mer sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**





# 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

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

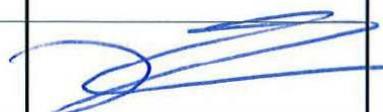
## Surveillance des HAP

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2013

Sophie Tomaz - Alexandre Albinet

Ce document comporte 52 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
<b>NOM</b>	A. Albinet S. Tomaz	E. Leoz	N. Alsac
<b>Qualité</b>	Ingénieur CIME Doctorante INERIS/Univ. Bordeaux Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



# TABLE DES MATIÈRES

<b>RESUME .....</b>	<b>9</b>
<b>REMERCIEMENTS .....</b>	<b>11</b>
<b>1. CONTEXTE ET OBJECTIFS .....</b>	<b>13</b>
<b>2. LES HAP NITRES (NHAP) .....</b>	<b>14</b>
2.1 Sources, caractérisation physico-chimique, concentrations et répartition dans l'atmosphère.....	14
2.2 Aspects toxicologiques.....	18
<b>3. LES HAP OXYGENES (OHAP) .....</b>	<b>19</b>
3.1 Sources, caractérisation physico-chimique, concentrations et répartition dans l'atmosphère.....	19
3.2 Aspects toxicologiques.....	23
<b>4. MATERIEL ET METHODES .....</b>	<b>23</b>
4.1 Prélèvements .....	23
4.2 Analyse des HAP, NHAP et OHAP .....	24
4.3 Extraction .....	24
4.3.1 <i>Extraction des HAP</i> .....	24
4.3.2 <i>Extraction des NHAP et OHAP</i> .....	25
4.4 Purification des échantillons NHAP et OHAP .....	25
4.5 Analyse .....	26
4.5.1 <i>Analyse des HAP</i> .....	26
4.5.2 <i>Analyse des NHAP et OHAP</i> .....	26
<b>5. RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>31</b>
5.1 Concentrations atmosphériques.....	31
5.1.1 <i>Concentrations moyennes et évolution temporelle annuelle</i> .....	31
5.1.2 <i>Concentrations atmosphériques individuelles des OHAP</i> .....	33
5.2 Concentrations atmosphériques individuelles des NHAP.....	35
5.3 Partition gaz/particule des NHAP et OHAP .....	38
5.4 Evaluation du risque cancérigène .....	40
5.5 Formation secondaire des NHAP : étude du rapport 2-NFit/1-NP .....	42
<b>6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>45</b>
<b>7. REFERENCES .....</b>	<b>47</b>
<b>8. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>58</b>



## RESUME

Lors de ce travail 23 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 27 hydrocarbures aromatiques polycycliques oxygénés (OHAP) et 32 hydrocarbures aromatiques polycycliques nitrés (NHAP) ont été mesurés simultanément sur la phase gazeuse et la phase particulaire atmosphérique (PM<sub>10</sub>) pendant une année entière (échantillonnage tous les 3 jours) à Grenoble, sur le site urbain des Frênes. Le travail présenté est le premier d'envergure au niveau français et européen sur l'étude des NHAP et OHAP dans l'air ambiant et n'a pas d'équivalent au niveau international.

Les résultats obtenus ont montré que les concentrations moyennes totales (phase gazeuse + particulaire) des HAP (  $\Sigma_{23}$ HAP) et des HAP oxygénés (  $\Sigma_{27}$ OHAP) étaient du même ordre de grandeur et d'environ une dizaine de ng.m<sup>-3</sup> tandis que celles des HAP nitrés (  $\Sigma_{32}$ NHAP) étaient 50 à 100 fois moins importantes et de l'ordre de la centaine de pg.m<sup>-3</sup>.

De façon générale, les concentrations des HAP, OHAP et NHAP sont de 5 à 7 fois plus élevées en période « froide » (octobre à mars) par rapport à la période dite « chaude » (avril à septembre). Cette variabilité peut être expliquée par l'augmentation des émissions primaires de ces composés en hiver due aux activités de chauffage. Elle peut également être expliquée par les conditions climatiques avec en hiver une stagnation des polluants entraînant leur accumulation due à la formation fréquente de couches d'inversion et en été, une baisse des concentrations de ces composés due à la forte activité photochimique entraînant leur dégradation dans l'atmosphère.

L'étude de la partition gaz/particule des NHAP et OHAP a montré que les composés les plus lourds sont principalement associés à la phase particulaire (masse moléculaire > 225 g.mol<sup>-1</sup>) alors que les composés les plus légers sont majoritairement présents en phase gazeuse (masse moléculaire < 180 g.mol<sup>-1</sup>) ceci est en lien avec leur masse moléculaire et leur pression de vapeur saturante.

L'origine primaire ou secondaire des NHAP dans l'atmosphère a été appréhendée à l'aide de l'étude du rapport 2-NFlt/1-NP. Les résultats ont montré que Grenoble semble un cas particulier car en hiver, la stagnation des polluants (inversions thermiques) favorise certainement les processus chimiques entraînant la formation secondaire des NHAP (et probablement OHAP) alors que les études précédentes disponibles dans la littérature ont montré que la formation secondaire des NHAP est prépondérante en période estivale.

L'évaluation de l'impact des HAP, NHAP et OHAP sur la santé a été réalisée en étudiant l'excès de risque cancérigène induit par leur présence dans l'atmosphère. Les HAP représentent la plus grande part du risque total cancérigène mais la contribution des OHAP et NHAP peut représenter jusqu'à 24 % alors que le nombre de composés utilisés dans ce calcul (1 OHAP et 10 NHAP) est 2 fois moins important par rapport aux HAP parents (21 HAP) et que les concentrations des NHAP sont environ 100 fois moins importantes. L'évaluation de risque présentée ici était certainement minimisée car l'aspect mutagène n'a pas été considéré alors que les OHAP et NHAP sont des composés mutagènes bien plus puissants que leurs HAP parents.

Plus particulièrement, l'année 2013 a été marquée par des pics de particules pendant le mois février-mars et décembre. Ces périodes correspondent aux concentrations maximales annuelles des HAP, OHAP (décembre) et NHAP (février-mars et décembre). Les concentrations des OHAP ( $\Sigma_{27}\text{OHAP}$ ) étant même supérieures à celles des HAP ( $\Sigma_{23}\text{HAP}$ ) lors du pic de décembre. Lors de ce pic, l'impact sanitaire des particules est probablement accentué par la présence des HAP et de leurs dérivés de par leurs caractères toxiques, cancérigènes et mutagènes. Lors de ces événements, l'accumulation des polluants a probablement favorisé les processus chimiques et la formation secondaire de composés tels que les OHAP et les NHAP. Enfin, les résultats obtenus ont permis de montrer que les périodes de fin d'hiver et début du printemps semblent être celles les plus propices à la formation secondaire de NHAP et OHAP et certainement de l'AOS issus des HAP en lien avec les conditions photo-oxydantes favorables (pics de PM explicités par la forte proportion de nitrate d'ammonium, composé secondaire inorganique), des émissions primaires de HAP parents toujours importantes (chauffage résidentiel) et une dispersion des polluants limitée.

## **REMERCIEMENTS**

Les auteurs et le LCSQA-INERIS remercient Air Rhône-Alpes pour la réalisation effective des prélèvements et pour la fourniture des données de surveillance. Nous remercions également Nadine Guillaumet et Noémie Nuttens pour l'analyse des HAP et Nathalie Bocquet et Robin Aujay pour la préparation des échantillons HAP et de leurs dérivés.

Il est important de noter que le travail réalisé ici fait aussi partie intégrante du travail de doctorat de Sophie Tomaz (Université Bordeaux 1 – EPOC-LPTC / INERIS, Eric Villenave, Emilie Perraudin / Alexandre Albinet) et également de sa mission doctorant expertise entreprise pour l'INERIS et pour le LCSQA. Les résultats présentés ici concernent l'étude LCSQA proprement dite. Une analyse scientifique des résultats plus poussée et notamment le lien avec les autres polluants et paramètres atmosphériques sur le site d'étude retenu et une étude particulière des sources et processus secondaires de formation des NHAP et OHAP et de l'AOS issu de la photo-oxydation des HAP sera réalisé par la suite dans le cadre de ses travaux de thèse.

## **LISTE DES ABREVIATIONS :**

ASE	: Accelerated Solvent Extraction,
ACN	: Acétonitrile,
DCM	: Dichlorométhane,
HAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques,
IARC	: International Agency for Research on Cancer,
NHAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Nitrés,
NICI	: Negative Ion Chemical Ionization,
OHAP	: Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Oxygénés,
QuEChERS	: Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe,
SIM	: Selected Ion Monitoring,
SPE	: Solid Phase Extraction,
FET	: Facteur d'Equivalence Toxique.

## **1. CONTEXTE ET OBJECTIFS**

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés ubiquistes largement présents dans tous les compartiments environnementaux. Dans l'atmosphère, ils ont pour source principale les processus de combustion incomplète de la matière organique (Ravindra *et al.*, 2008). En France, le secteur résidentiel/tertiaire représente la source principale d'émission atmosphérique des HAP (61 %) suivi par le secteur des transports (30 %) (CITEPA, 2013). De par leurs propriétés toxiques reconnues, les HAP sont largement étudiés et leur surveillance réglementaire dans l'air ambiant est effective dans de nombreux pays (European Official Journal, 2005 ; US EPA, 2011). En Europe et donc en France, la surveillance des HAP particulaires est obligatoire en vertu de l'application de la directive Européenne 2004/107/CE (European Official Journal, 2005) et une valeur cible pour le benzo[a]pyrène (B[a]P : HAP choisi comme représentatif du mélange des HAP) de  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  en moyenne annuelle dans la fraction particulaire  $\text{PM}_{10}$  a été fixée.

Au-delà des HAP classiques, leurs dérivées nitrés (NHAP) et oxygénés (OHAP) sont reconnus pour être potentiellement plus toxiques que leurs composés parents (Lundstedt *et al.*, 2007). Ils sont par ailleurs classés dans les groupes 2A et 2B par l'IARC (Agence de recherche internationale sur le cancer) (cancérigène probable ou possible) pour de nombreux d'entre eux (IARC, 2013) et sont notamment présents dans les échappements des véhicules diesel dont les émissions viennent d'être classés dans le groupe 1 par l'IARC (cancérigène avéré) (IARC, 2013). Ces composés sont soit directement émis dans l'atmosphère par les processus de combustion (composés primaires) soit, issus de la réactivité photochimique des HAP en phase gazeuse ou particulaire (composés secondaires). La description des sources, propriétés physico-chimiques et impacts de ces composés sur la santé seront présentés plus en détail dans les paragraphes suivants. Contrairement aux HAP, peu de données relatives à ces composés dans l'air ambiant existent, et notamment en Europe. A l'heure actuelle, la surveillance de ces composés n'est pas effective. De plus, certains NHAP ou OHAP sont potentiellement spécifiques de sources, primaires ou secondaires, et permettent donc une évaluation de l'influence de celles-ci. Par exemple, le 1-nitropyrene (1-NP) est caractéristique des émissions diesel. Par ailleurs, les NHAP et OHAP sont constitutifs de l'aérosol organique secondaire (AOS) et peuvent être aussi, pour certains, assimilés à des « traceurs » de l'AOS issus de la photo-oxydation des HAP qui semble être une source prépondérante d'AOS notamment en milieu urbain (Chan *et al.*, 2009).

Ainsi, l'objectif de ces travaux proposés par le LCSQA-INERIS en 2013 était de réaliser une première étude préliminaire de ces composés d'intérêt en France. L'objectif est de renseigner les niveaux de concentration en phase gazeuse et particulaire des NHAP et OHAP, d'étudier leur variabilité saisonnière, d'appréhender l'importance des sources primaires et secondaires de ces composés et d'étudier l'impact en termes de risques sanitaires de ces composés vis-à-vis des HAP parents. L'ensemble de ces résultats permettront d'apporter des données indispensables aux discussions à venir pour la révision de la directive concernant la surveillance de la qualité de l'air mais également, à la rédaction d'une éventuelle norme de mesure dans l'air ambiant sur ces composés. En effet, la thématique des NHAP et OHAP est prioritaire au niveau du CEN (CEN/TC 264/WG 21) et fait l'objet de la rédaction d'un rapport technique qui sortira en 2014 et conduira à l'élaboration d'une norme sur leur prélèvement et leur analyse.

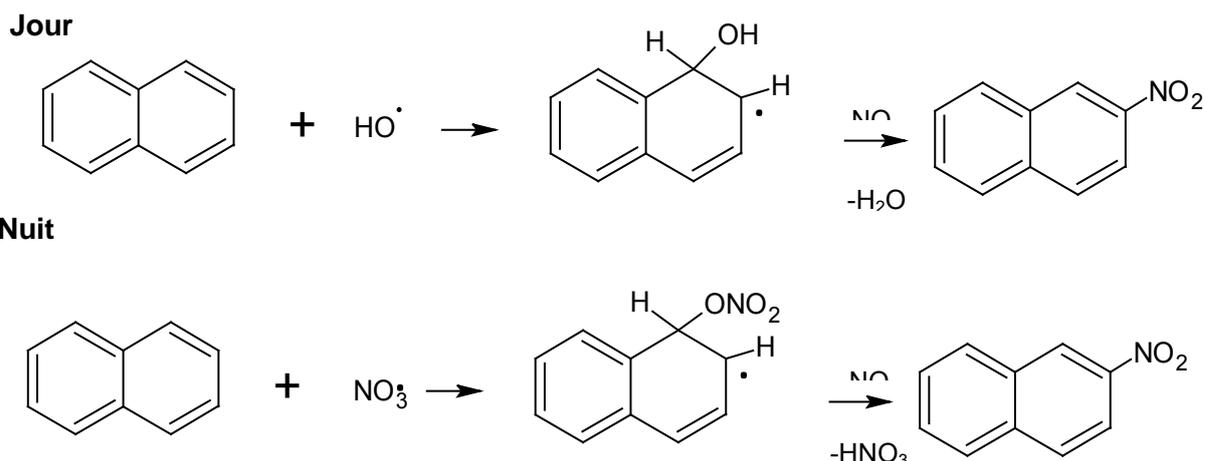
Ce rapport constitue le premier travail d'envergure au niveau français et européen d'étude des NHAP et OHAP dans l'air ambiant. De plus, au niveau international cette étude n'a pas d'équivalent tant par la durée et la fréquence des prélèvements (1 an de mesures, 1 jour/3, par le nombre de composés quantifiés (32 NHAP et 27 OHAP) et par le fait que les deux phases, gazeuse et particulaire, ont été investiguées.

## **2. LES HAP NITRES (NHAP)**

### **2.1 SOURCES, CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE, CONCENTRATIONS ET REPARTITION DANS L'ATMOSPHERE**

Les NHAP sont des composés formés d'au moins deux cycles benzéniques fusionnés entre eux et d'un groupement nitro (-NO<sub>2</sub>). Ces composés peuvent être émis de façon directe (source primaire) ou formés dans l'atmosphère par des processus photochimiques (source secondaire) (Keyte *et al.*, 2013). Les NHAP primaires sont formés directement pendant la combustion par un processus de nitration électrophile des HAP en présence de NO<sub>2</sub>. Ainsi, tout comme les HAP, les NHAP sont présents dans les émissions véhiculaires (principalement diesel) (Havey *et al.*, 2006 ; Carrara et Niesser, 2013 ; Pham *et al.*, 2013), industrielles et résidentielles (Environmental Health Criteria, 2003). En revanche, ils sont peu émis par les processus de combustion de biomasse (chauffage au bois) en lien avec les faibles émissions de NO<sub>2</sub> de ces processus de combustion (Shen *et al.*, 2012a et b).

Les NHAP secondaires sont formés *in situ* dans l'atmosphère par réaction avec les oxydants atmosphériques (OH, NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ils peuvent à la fois être formés en phase gazeuse et en phase hétérogène (gaz/particule). Les processus de formation des NHAP sont différents selon que les réactions se produisent en phase homogène gazeuse (Pitts *et al.*, 1985a ; Arey *et al.*, 1986 ; Atkinson *et al.*, 1987 ; Arey *et al.*, 1989 ; Zielinska *et al.*, 1989a ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Lane et Tang, 1995 ; Bunce *et al.*, 1997 ; Sasaki *et al.*, 1997 ; Reisen et Arey, 2002 ; Lee et Lane, 2009 ; Lee et Lane, 2010 ; Wang *et al.*, 2010 ; Zimmermann *et al.*, 2012a ; Zhou et Wenger, 2013a et b) ou hétérogène (gaz/particule) (Pitts *et al.*, 1985b ; Brussol *et al.*, 1999 ; Wang *et al.*, 1999 ; Perraudin *et al.*, 2005 ; Kwamena et Abatt, 2008 ; Carrara *et al.*, 2010 ; Ma *et al.*, 2011 ; Zhang *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2012 ; Ringuet *et al.*, 2012a ; Zhang *et al.*, 2013 ; Zimmermann *et al.*, 2013 ; Zhang *et al.*, 2014) mais aussi selon le moment de la journée. Ainsi, le jour, leur formation est initiée par le radical hydroxyle alors que la nuit ils sont formés par l'action du radical nitrate (Figure 1).



**Figure 1: Mécanismes de formation du 2-nitronaphtalène de jour et de nuit (Atkinson et Arey, 2007).**

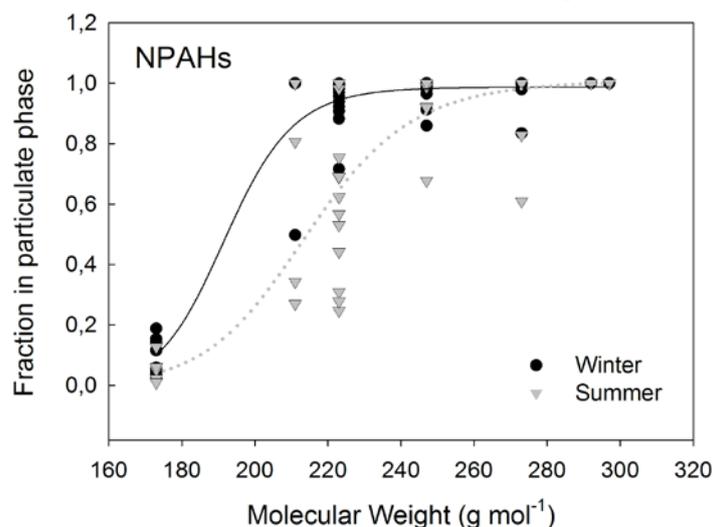
Leurs concentrations dans le compartiment atmosphérique sont 10 à 100 fois moins importantes que celles de leurs HAP parents, puisqu'elles varient de  $0,1 \text{ pg.m}^{-3}$  à  $1 \text{ ng.m}^{-3}$  (Gupta *et al.*, 1996 ; Dimashki *et al.*, 2000 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Wang *et al.*, 2011 ; Ringuet *et al.*, 2012b ; Huang *et al.*, 2014) (Tableau 1).

**Tableau 1: Exemples de concentrations moyennes atmosphériques des NHAP reportées la littérature ( $\text{pg.m}^{-3}$ )**

	Ringuet et al., 2012b		Albinet et al., 2007	Bamford et Baker, 2003		Huang et al., 2014	Gupta et al., 1996	
	Eté		Eté	Hiver	Eté	Hiver	Automne jour	Automne nuit
Période de mesure	jour	nuit						
Phase Gazeuse/ Particulaire	P		G+P	G+P	G+P	G+P	G	
Typologie de site	Suburbain		Urbain	Urbain	Urbain	Rural	Urbain	
Ville	Palaiseau		Marseille	Baltimore	Wangingsha	Redland	USA	
Pays	France		France	USA	Chine	USA		
1-Nitronaphtalène	0,2	0,2	208,4	59	> 8,2	317	424	1906
2-Méthyl-1-Nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-Nitronaphtalène	-	-	-	-	-	-	197	633
2-Nitronaphtalène	0,0	0,0	119,7	39	> 12	277	452	1034
2-Méthyl-4-Nitronaphtalène	-	-	-	-	-	-	88	523
1-Méthyl-4-Nitronaphtalène	-	-	-	-	-	-	53	197
1-Méthyl-6-Nitronaphtalène	-	-	-	-	-	-	160	290
1,5-Dinitronaphtalène	-	-	-	-	-	0,69	-	-
2-Nitrobiphényle	-	-	-	5,7	> 1,4	13,1	-	-
3-Nitrobiphényle	-	-	-	16	3,3	2,37	-	-
3-Nitrodibenzofurane	-	-	-	-	-	24,2	-	-
5-Nitroacénaphène	-	-	-	0,57	24	5,83	-	-
2-Nitrofluorène	nd*	nd*	21,4	0,44	0,14	1,16	-	-
9-Nitroanthracène	1,6	13,3	106,7	64	53	820	-	-
9-Nitrophénanthrène	0,1	0,0	8,7	3,6	0,91	39	-	-
2-Nitrodibenzothiophène	-	-	-	-	-	3,3	-	-
3-Nitrophénanthrène	1,0	0,7	13,7	3,2	10	2,12	-	-
2-Nitroanthracène	-	-	-	-	-	6,48	-	-
2-Nitrofluoranthène	-	-	89,9	60	99	1596	-	-
3-Nitrofluoranthène	16,8	15,9	-	0,49	0,28	2,75	-	-
4-Nitropyrène	0,1	0,0	1,4	2,4	0,53	15,3	-	-
1-Nitropyrène	2,9	1,6	60,7	27	8,1	17	-	-
2-Nitropyrène	0,7	1,4	33,6	6,5	2,7	107	-	-
7-Nitrobenz[a]anthracène	0,4	0,8	3,8	23	3,4	527	-	-
6-Nitrochrysène	nd*	nd*	33,1	0,42	0,10	2,48	-	-
1,3-Dinitropyrène	0,1	0,1	0,3	< 0,7	< 0,7	13,1	-	-
1,6-Dinitropyrène	nd*	nd*	nd*	< 0,16	< 0,16	26,6	-	-
1,8-Dinitropyrène	0,5	0,8	2,5	< 0,7	< 0,7	44,6	-	-
1-Nitrobenzo[e]pyrène	nd*	nd*	-	< 0,10	< 0,10	-	-	-
6-Nitrobenzo[a]pyrène	1,0	0,3	5,9	1,7	1,4	63	-	-
3-Nitrobenzo[e]pyrène	nd*	nd*	-	< 0,16	< 0,16	-	-	-

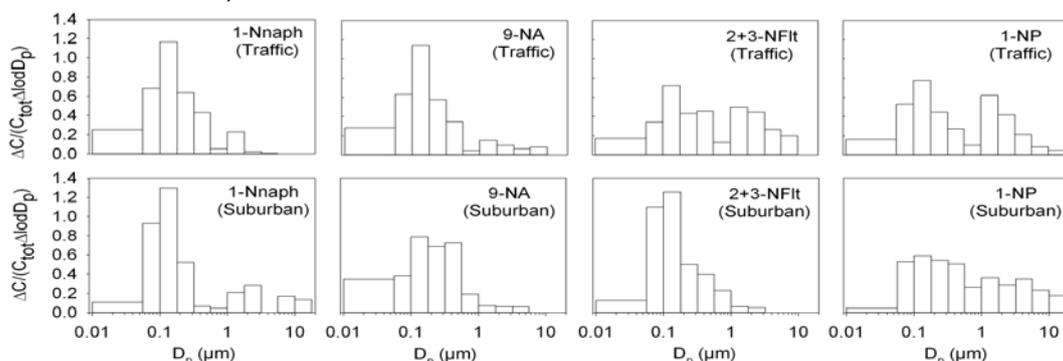
\* nd : non détecté

A l'instar des HAP, les NHAP sont présents dans l'atmosphère à la fois en phase gazeuse et particulaire et leur répartition dans l'une ou l'autre des phases est en lien étroit avec leur masse moléculaire et leur pression de vapeur saturante (Feilberg *et al.*, 1999 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Huang *et al.*, 2014). Ainsi, les composés les plus légers sont associés préférentiellement à la phase gazeuse (masse moléculaire  $MW < 202 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $> 50 \%$ ) tandis que les composés les plus lourds sont associés à la phase particulaire ( $MW > 240 \text{ g.mol}^{-1}$ , nombre de cycles aromatiques  $\geq 4$ ). Le partage entre les deux phases est donc également influencé par la température ambiante et donc en hiver, les composés ont tendance à être plus facilement associés à la phase particulaire (Figure 2).

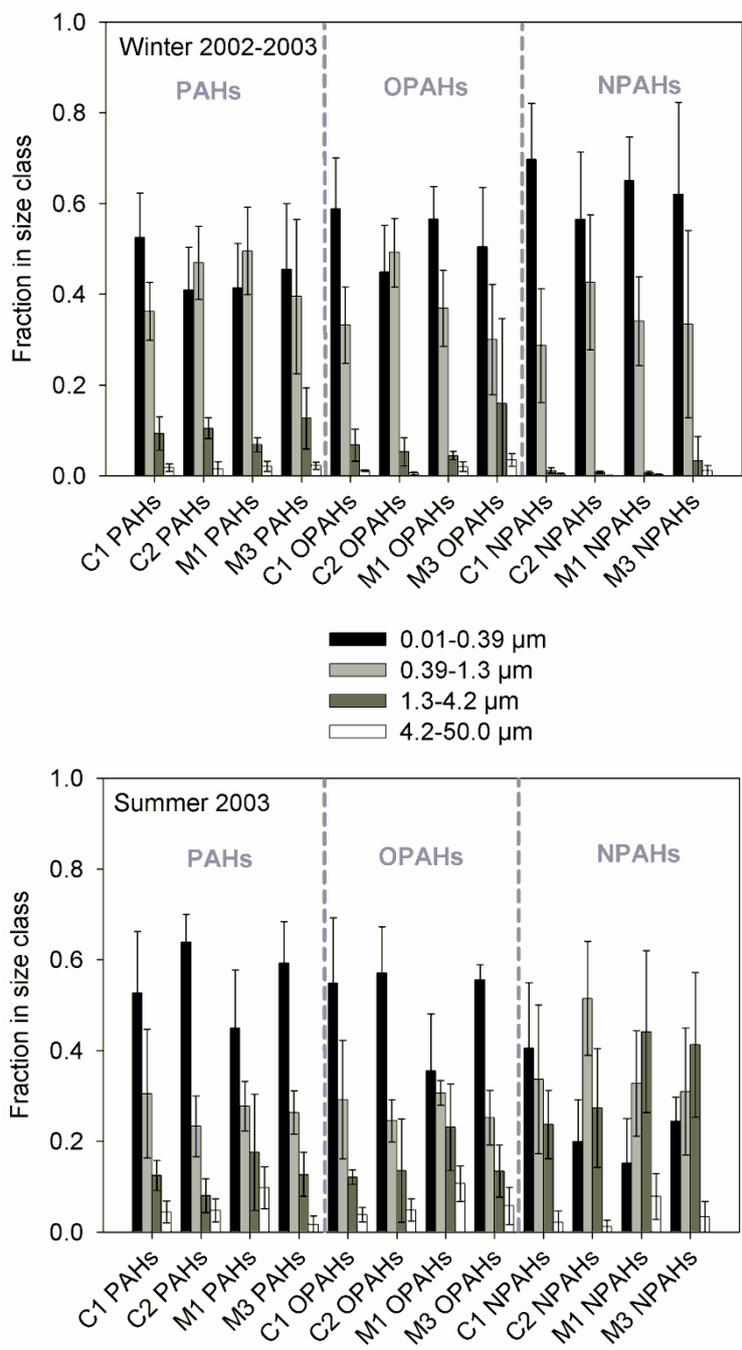


**Figure 2: Partition gaz/particule des NHAP en fonction de leur masse moléculaire dans les vallées alpines (Albinet *et al.*, 2008a).**

Différentes études se sont intéressées à la répartition des NHAP en fonction de la taille des particules (Albinet *et al.*, 2008b ; Kawanaka *et al.*, 2008 ; Di Filippo *et al.*, 2010 ; Teixeira *et al.*, 2011 ; Ringuet *et al.*, 2012c). Il apparaît que les NHAP comme les HAP sont associés à la fraction fine de l'aérosol ( $D_p < 2,5 \mu\text{m}$ ) (Figure 3). De plus, les résultats obtenus montrent que les NHAP sont encore plus associés à la fraction ultrafine des particules ( $D_p < 0,4 \mu\text{m}$ ) que leurs HAP parents ce qui pose un problème sanitaire accru car ce sont ces particules qui vont pénétrer le plus profondément dans l'organisme *via* le système respiratoire et qu'elles véhiculent donc des composés potentiellement plus toxiques (Figure 4) (Albinet *et al.*, 2008b ; Ringuet *et al.*, 2012c).



**Figure 3: Répartition granulométrique de 4 NHAP sur un site trafic et périurbain en Ile de France (Ringuet *et al.*, 2012c). 1-Nnaph : 1-nitronaphtalène ; 9-NA : 9-nitroanthracène ; 2+3-NFlt : 2+3-nitrofluoranthène ; 1-NP : 1-nitropyrene.**



**Figure 4: Concentrations moyennes atmosphériques des HAP, OHAP et NHAP dans les différentes classes de taille de l'aérosol atmosphérique dans la vallée de Chamonix (sites C1 et C2) et dans la vallée de la Maurienne (sites M1 et M3) en été et en hiver (Albinet et al., 2008b).**

## 2.2 ASPECTS TOXICOLOGIQUES

D'un point de vue toxicologique, de nombreuses études ont montré que les NHAP semblent présenter un potentiel mutagène et cancérigène beaucoup plus important que leurs HAP parents [respectivement  $2.10^5$  fois plus mutagène et 10 fois plus cancérigène (Rosenkranz et Mermelstein, 1985)]. En effet, contrairement aux HAP, les dérivés nitrés ne nécessitent pas d'activation enzymatique pour se combiner aux molécules biologiques et exprimer leur caractère mutagène. Les composés les plus mutagènes et cancérigènes sont le 6-nitrochrysène, le 1-nitropyrène, la 3-nitrobenzanthrone (Enya *et al.*, 1997), le 3-nitrobenz[a]anthracène, le 3,7-dinitrofluoranthène, le 3,9-dinitrofluoranthène, le 4-nitropyrène, le 1,3-dinitropyrène, le 1,6-dinitropyrène et le 1,8-dinitropyrène (Durant *et al.*, 1996 ; Durant *et al.*, 1998 ; Taga *et al.*, 2005 ; Landvik *et al.*, 2007 ; Øvrevik *et al.*, 2010 ; Yang *et al.*, 2010 ; IARC, 2013 ; Jariyasopit *et al.*, 2014). Dans l'état actuel des connaissances scientifiques, aucun NHAP n'est reconnu par l'IARC comme un cancérigène certain pour l'homme, cependant, récemment, l'IARC a revu le classement de plusieurs de ces composés comme des substances cancérigènes probables (2A) et possibles (2B) (IARC, 2013) (Tableau 2). Il est important de noter qu'une substance classée en 2A signifie que les effets sont certains chez l'animal mais qu'il n'y a pas assez de données disponibles pour affirmer la survenue chez l'homme. D'un point de vue pratique, ces substances sont prises en compte de la même manière que celles classées en catégorie 1 (cancérigènes certains). Pour les substances classées 2B ou 3, il est important de préciser s'il s'agit d'une classification en l'absence de données disponibles ou, s'il existe des données, qu'il s'agit d'une absence d'effet (catégorie 3). Cette réévaluation des NHAP a ainsi conduit à classer les émissions des véhicules diesel dans le groupe 1, c'est-à-dire comme cancérigène en raison, entre autres, de la présence caractéristique des NHAP dans ces émissions (Benbrahim-Tallaa *et al.*, 2012).

**Tableau 2: Classement par l'IARC selon leurs propriétés cancérigènes des NHAP (IARC, 2013)**

NHAP	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Classement IARC
1-Nitronaphtalène	173	3
2-Nitronaphtalène	173	3
2-Nitrofluorène	211	2B
9-Nitroanthracène	223	3
3-Nitrofluoranthène	247	3
1-Nitropyrène	247	2A
2-Nitropyrène	247	3
4-Nitropyrène	247	2B
6-Nitrochrysène	273	2A
7-Nitrobenz[a]anthracène	273	3
3-Nitrobenzanthrone	275	2B
3,7-Dinitrofluoranthène	292	2B
3,9-Dinitrofluoranthène	292	2B
1,3-Dinitropyrène	292	2B
1,6-Dinitropyrène	292	2B
1,8-Dinitropyrène	292	2B
6-Nitrobenzo[a]pyrène	297	3

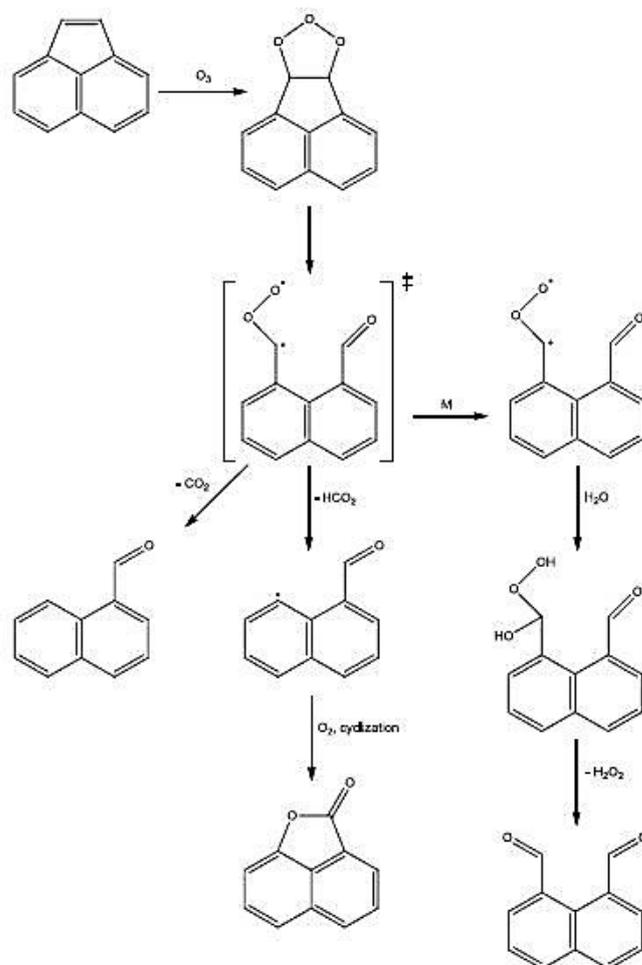
- Groupe 1 : substance cancérigène ;  
 Groupe 2A : substance probablement cancérigène ;  
 Groupe 2B : substance possiblement cancérigène ;  
 Groupe 3 : substance inclassable quant à sa cancérigénicité.

Seuls, les effets cancérigènes sont rapportés ici, mais il convient de rappeler que à l'instar de certains HAP, ces composés induisent également, et probablement, des effets toxiques (non cancérigène et non reprotoxiques) pour des expositions chroniques (hématologiques, cholestérol....) (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>).

### **3. LES HAP OXYGENES (OHAP)**

#### **3.1 SOURCES, CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE, CONCENTRATIONS ET REPARTITION DANS L'ATMOSPHERE**

La famille des dérivés oxygénés des HAP (OHAP) regroupe à la fois des composés de type cétone que de type hydroxylé (OH-PAH). Ils peuvent avoir une origine primaire ou secondaire à l'instar des NHAP. Les OHAP primaires sont notamment émis par les processus de combustion véhiculaires, résidentiels (dont la combustion du bois) mais aussi par les activités d'incinération de déchets et de production de charbon de bois (Walgraeve *et al.*, 2010 ; Shen *et al.*, 2012a ; Keyte *et al.*, 2013). Les OHAP secondaires sont formés dans l'atmosphère à partir des HAP par des réactions en phase gazeuse (Kwok *et al.*, 1994 ; Bunce *et al.*, 1997 ; Kwok *et al.*, 1997 ; Sasaki *et al.*, 1997 ; Lee et Lane, 2009 ; Reisen et Arey, 2002 ; Sauret-Szczepanski et Lane, 2003 ; Wang *et al.*, 2007 ; Lee et Lane, 2010 ; Zhou et Wenger, 2013a et b) ou hétérogène (Brussol *et al.*, 1999 ; Letzel *et al.*, 1999 ; Perraudin *et al.*, 2005 ; Miet *et al.*, 2009a ; Zhang *et al.*, 2010 ; Ma *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2012 ; Ringuet *et al.*, 2012a ; Zhang *et al.*, 2013) par photolyse (Yu *et al.*, 2002 ; Vione *et al.*, 2004) ou par réaction avec les oxydants atmosphériques (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>) (Keyte *et al.*, 2013) (Figure 5).



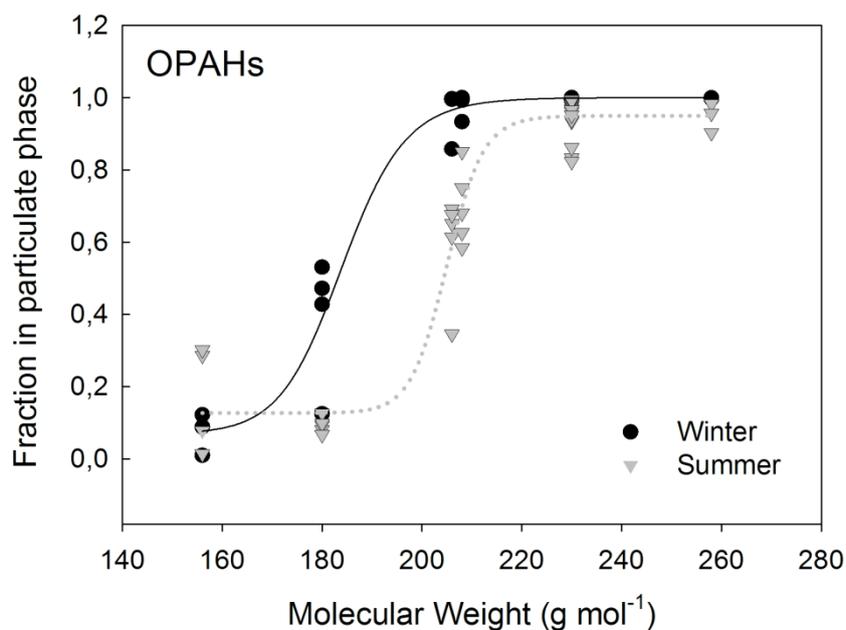
**Figure 5: Réactivité de l'acénaphtylène avec l'ozone conduisant à la formation du 1-naphtaldéhyde, du naphtalène-1,8-dicarbaldéhyde et de l'oxaacénaphtylène-2-one (Zhou et Wenger, 2013b).**

Leurs concentrations individuelles dans l'atmosphère sont du même ordre de grandeur que leurs HAP parents et varient entre  $10 \text{ pg.m}^{-3}$  et  $10 \text{ ng.m}^{-3}$  (Wilson *et al.*, 1995 ; Allen *et al.*, 1997 ; Yassaa *et al.*, 2001 ; Del Rosario Sienna, 2006 ; Liu *et al.*, 2006 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Walgraeve *et al.*, 2010 ; Wang *et al.*, 2011 ; Ringuet *et al.*, 2012b ; Keyte *et al.*, 2013) (Tableau 3). Il est intéressant de noter que les OHAP de type cétone sont plus renseignés dans l'atmosphère et que peu d'études documentent les concentrations et la répartition dans l'atmosphère des HAP hydroxylés (OH-PAH) (Simoneit *et al.*, 2007 ; Barrado *et al.*, 2012a et b ; Barrado *et al.*, 2013a et b). Les concentrations des OH-HAP reportées dans la littérature sont comparables à celles des HAP.

**Tableau 3: Exemples de concentrations moyennes atmosphériques des OHAP et des composés oxygénés reportées la littérature (ng.m<sup>-3</sup>)**

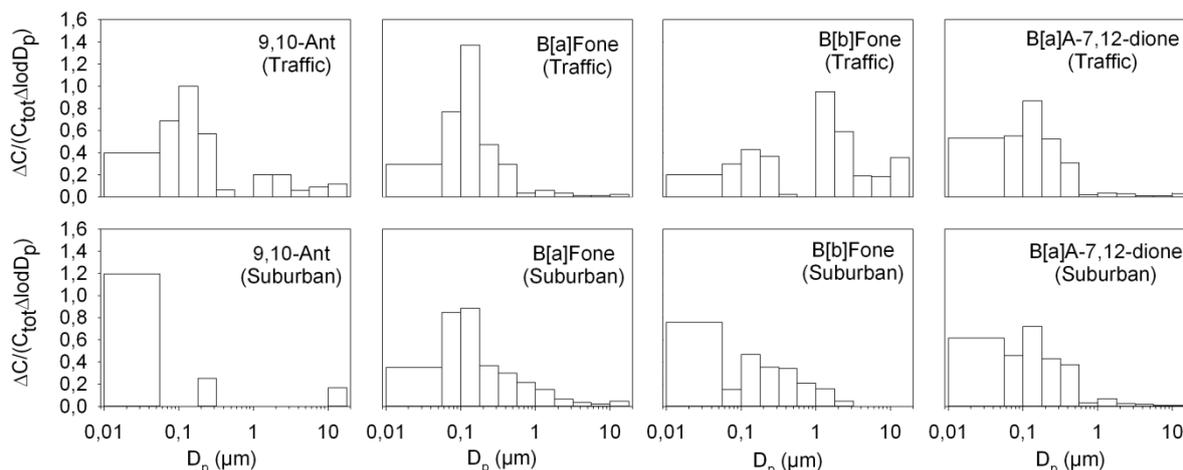
Période de mesure	Bandowe et al., 2014	Del Rosario Sienna et al., 2006		Lee et al., 2012	Ringuet et al., 2012b		Schnelle-Kreis et al., 2005	
	Un an	Hiver	Eté	Un an	Été		Hiver	Eté
Phase Gazeuse/ Particulaire	P	P		P	P		P	
Typologie de site	Urbain	Urbain		Urbain	Suburbain		Urbain	
Ville	Xi'an	Santiago		Seoul	Palaiseau		Augsburg	
Pays	Chine	Chili		Corée	France		Allemagne	
1,4-Naphtoquinone	4,44	0,13	0,02	-	-	-	-	-
1-Naphtaldéhyde	0,044	-	-	-	0,000	0,000	-	-
Anhydride phtalique	-	-	-	49,9	-	-	-	-
2-Formyl-trans-cinnamaldéhyde	-	-	-	9,65	-	-	-	-
1,2-Naphtoquinone	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzophénone	-	0,43	0,26	-	-	-	-	-
1-Acénaphténone	-	-	-	-	-	-	-	-
9-Fluorénone	1,61	0,204	0,13	3,26	0,005	0,024	0,96	0,25
Anhydride 1,2-Naphtalique	-	-	-	4,19	-	-	-	-
Xanthone	-	0,045	0	-	-	-	-	-
Acénaphtènequinone	5,79	-	-	-	-	-	-	-
Anthrone	-	-	-	-	-	-	0,83	0,34
6H-Dibenzo[b,d]pyrène-6-one	-	-	-	2,45	-	-	-	-
9,10-Anthraquinone	4,84	0,67	0,38	-	0,057	0,149	1,46	0,47
Anhydride 1,8-Naphtalique	1,03	-	-	-	-	-	-	-
2-Méthylantraquinone	0,285	0,3	0,08	-	-	-	-	-
9-Phénanthrène carboxaldéhyde	-	0,26	0,2	-	0,003	0,003	-	-
9,10-Phénanthrènequinone	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo[a]fluorénone	3,69	-	-	-	0,021	0,021	0,71	0,14
Benzo[b]fluorénone	-	-	-	-	0,005	0,006	0,82	0,15
Benzanthrone	-	-	-	-	0,006	0,005	-	-
1-Pyrène carboxaldéhyde	-	2,66	2,6	-	-	-	-	-
Acéanthrènequinone	-	-	-	-	-	-	-	-
Benz[a]anthracène-7,12-dione	4,37	0,62	0,32	-	0,016	0,015	0,18	0,04
1.4-Chrysènequinone	-	-	-	-	-	-	-	-

De la même manière que les HAP et les NHAP, les OHAP sont partagés entre la phase gazeuse et particulaire et le partage entre les deux phases est intimement lié à leur masse moléculaire et leur pression de vapeur saturante (Wilson *et al.*, 1995 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Delgado-Saborit *et al.*, 2013 ; Alam *et al.*, 2014 ; Huang *et al.*, 2014) (Figure 6). Les OHAP de masse moléculaire >220 g.mol<sup>-1</sup> sont essentiellement associés à la phase particulaire quel que soit la saison tandis que les OHAP plus légers sont partagés entre les phases ou essentiellement en phase gazeuse pour les plus légers avec des masses moléculaires < 160 g.mol<sup>-1</sup>.



**Figure 6: Partition gaz/particule des OHAP en fonction de leur masse moléculaire dans les vallées alpines (Albinet et al., 2008a).**

La répartition des OHAP en fonction de la taille des particules est relativement peu documentée (Allen *et al.*, 1997 ; Albinet *et al.*, 2008b ; Ringuet *et al.*, 2012c). Les OHAP sont majoritairement associés à la fraction fine de l'aérosol ( $D_p < 2,5 \mu\text{m}$ ) comme les HAP et les NHAP (Figure 7). A l'instar des NHAP, les OHAP sont encore plus associés à la fraction ultrafine de l'aérosol ( $D_p < 0,4 \mu\text{m}$ ) que leurs HAP parents posant donc un problème sanitaire accru (Figure 7) (Albinet *et al.*, 2008b ; Ringuet *et al.*, 2012c ).



**Figure 7: Répartition granulométrique de 4 OHAP sur un site trafic et périurbain en Ile de France (Ringuet et al., 2012c). (9,10-Ant : 9,10-Anthraquinone/ B[a]Fone : Benzo[a]fluorénone / B[b]Fone : Benzo[b]fluorénone / B[a]A-7,12-dione : Benz[a]anthracène-7,12-dione).**

## 3.2 ASPECTS TOXICOLOGIQUES

Les OHAP sont des composés toxiques en raison de leurs propriétés mutagènes dites directes car ils ne nécessitent pas d'activation enzymatique préalable pour exprimer leur potentiel mutagène. Les OHAP de type cétone sont ceux qui semblent le plus mutagène et sont donc ceux qui ont été le plus étudiés (Pedersen *et al.*, 2004 ; Pedersen *et al.*, 2005). Des études sur des cellules humaines ont montré que la 6H-benzo[c,d]pyrène-6-one et l'anthranthènequinone sont fortement mutagènes (Durant *et al.*, 1996 ; Durant *et al.*, 1998 ; Pedersen *et al.*, 2004 ; Pedersen *et al.*, 2005). A l'heure actuelle, le seul OHAP classé par l'IARC est la 9,10-anthraquinone qui est dans le groupe 2B comme possiblement cancérigène (IARC, 2012).

Les OH-HAP sont également considérés comme des biomarqueurs de l'exposition aux HAP (oxydation des HAP en leur métabolite OH-HAP dans l'organisme) et sont alors utilisés pour retracer et évaluer l'exposition des personnes aux HAP (Elovaara *et al.*, 2006 ; Grainger *et al.*, 2013).

Comme pour les NHAP, seuls, les effets cancérigènes sont rapportés ici, mais ces composés induisent également, et probablement comme les HAP, des effets toxiques pour des expositions chroniques (<http://www.ineris.fr/substances/fr/>). Cependant, ceux-ci sont cependant pas ou très peu documentés.

## 4. MATERIEL ET METHODES

### 4.1 PRELEVEMENTS

Le site d'étude retenu pour ces travaux était le site urbain de Grenoble – Les Frênes (45° 09' 41" N; 5° 44' 07" E). Ce site fait partie intégrante du programme CARA du LCSQA permettant de bénéficier d'une caractérisation physico-chimique de l'aérosol et de l'atmosphère complète avec la mesure et la surveillance réglementaire de nombreux polluants et indicateurs de sources : NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, PM<sub>10</sub>, PM<sub>2,5</sub>, EC/OC, anions/cations, lévoglucosan et ses isomères, métaux... De plus, dans le cadre d'accords de recherche partenariale entre l'INERIS et le LGGE (Université Joseph Fourier) et le LCME (Université de Savoie), d'autres composés spécifiques de sources de PM sont quantifiés sur ce même site tels que différents sucres, les polyols, les HULIS, etc.

Les échantillons particulaires et gazeux d'air ambiant ont été prélevés par l'AASQA locale Air Rhône-Alpes entre le 02/01/2013 et le 03/01/2014 avec une fréquence de 1 jour sur 3 (n = 123). Deux préleveurs haut volume DA-80 (Digitel, Hegnau, Suisse) mis en parallèle ont permis de réaliser les prélèvements. La durée de prélèvement était de 24 h (heure de début de prélèvement fixée à minuit, heure locale). Les échantillons particulaires collectés avec le premier préleveur étaient destinés à la spéciation chimique des particules tandis que les échantillons collectés par le deuxième préleveur (phase gazeuse et particulaire) étaient destinés à l'analyse des HAP et de leurs dérivés. L'ensemble des prélèvements a été réalisé dans le respect de la norme européenne et spécification technique NF EN 15549 et CEN TS 16645 pour les HAP et les normes et rapport techniques NF EN 14902, CEN TR 16269, CEN TR 16243 pour les métaux, anions/cations et EC/OC.

La phase particulaire a été prélevée sur des filtres tissu quartz (Pallflex,  $\varnothing = 150$  mm) préalablement pyrolysés à l'INERIS à 500 °C pendant 12 h. La phase gazeuse a été prélevée sur des mousses en polyuréthane (PUF) (Tisch Environmental, L = 75 mm) préalablement conditionnées à l'INERIS au solvant (ASE 350, hexane puis acétone) (Annexe 1). Les PUF sont ensuite laissées sous hotte aspirante pendant 2 h afin d'éliminer le solvant résiduel puis mises dans leurs nacelles de verre (préalablement calcinées à 500 °C) et emballées dans de l'aluminium pour leur envoi sur site.

Après prélèvement, les échantillons collectés sont emballés dans du papier aluminium, placés dans des sachets hermétiques et conservés au froid ( $< -10$  °C) avant envoi. Le transport des échantillons HAP et HAP dérivés depuis le site de prélèvement jusqu'à l'INERIS (lieu des analyses) a été assuré par des envois en colis réfrigéré ( $< 5$  °C) en 24/48 h à raison d'un envoi par mois environ. Une fois arrivée à l'INERIS les échantillons sont conservés au froid ( $T^{\circ} < -20$  °C) jusqu'à analyse.

## **4.2 ANALYSE DES HAP, NHAP ET OHAP**

Pour les échantillons particulaires, des poinçons de filtres ( $\varnothing = 47$  mm) ont été réalisés afin de procéder à l'analyse séparée des HAP et des dérivés des HAP. L'extraction et l'analyse des échantillons HAP particulaires ont été réalisées selon la norme NF EN 15549 et la spécification technique CEN TS 16645. Pour les NHAP et OHAP particulaires une méthode d'extraction et d'analyse spécifique [extraction QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe) et analyse par GC-NICI/MS] a été développée spécifiquement à l'INERIS (en partie lors de cette étude) et mise en œuvre. Elle est présentée brièvement ci-dessous et détaillée dans Albinet *et al.* 2014. L'extraction des échantillons phase gazeuse est commune aux HAP et HAP dérivés.

## **4.3 EXTRACTION**

### **4.3.1 EXTRACTION DES HAP**

L'extraction des HAP des phases gazeuse (PUF) et particulaire (poinçon  $\varnothing = 47$  mm) a été réalisée au solvant par extraction sous fluide pressurisée (ASE 350, ASE 200, Dionex). Les détails des paramètres d'extraction sont présentés en Annexe 1 (Tableau A1). Avant extraction une quantité connue d'étalon de capacité d'extraction (6-methylchrysène) est ajoutée aux échantillons (10  $\mu$ l sur les filtres et 20  $\mu$ l sur les mousses d'une solution à 1 ng. $\mu$ l<sup>-1</sup>).

Le conditionnement des PUF est réalisé à l'hexane (1 cycle) puis à l'acétone (2 cycles) alors que les extractions des PUF sont seulement réalisées à l'acétone (2 cycles). L'utilisation de l'acétone et de l'hexane/acétone est préférée au dichlorométhane car ce dernier engendre une dégradation des PUF et la possibilité de retrouver des composés interférents dans les extraits (Desert Research Institute SOP, 2008) (polyuréthane non compatible avec le dichlorométhane).

### 4.3.2 EXTRACTION DES NHAP ET OHAP

Pour la phase gazeuse, la procédure d'extraction est commune à celle des HAP. Avant extraction une quantité connue d'étalons internes d'extraction marqués (composés NHAP et OHAP deutérés) est ajoutée (voir section IV.2.3.2). L'extrait obtenu est séparé en deux fractions. Une fraction est utilisée pour l'analyse des HAP et l'autre pour l'analyse de leurs dérivés.

L'extraction des filtres a été réalisée selon une méthode originale de type QuEChERS (Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe – Rapide, Facile, Economique, Efficace, Robuste et Sûre). Le protocole a été développé par l'INERIS et en partie lors de cette étude. La procédure analytique est présentée en détail dans Albinet *et al.*, 2014. Brièvement, les poinçons de filtre ( $\varnothing = 47$  mm) placés dans des tubes en verre sont extraits par une brève agitation (vortex, 1,5 min) au solvant (acétonitrile, ACN, 7 ml). Les tubes sont ensuite centrifugés (5 min, 4500 rpm) et le surnageant est récupéré (5 ml) et concentré sous flux d'azote avant de subir une étape de purification. L'extraction simultanée jusqu'à 60 filtres est possible. En pratique environ 12 filtres sont extraits simultanément. Cette méthode d'extraction simple à mettre en œuvre, permet de réduire significativement les coûts d'extraction, et les temps de préparation des échantillons. De plus aucun investissement coûteux n'est nécessaire (< 6 k€ pour le vortex et la centrifugeuse) et aucune maintenance lourde n'est requise. Cette méthode d'extraction douce (peu ou pas d'interférents sont extraits de la matrice) est réalisée à température ambiante ce qui permet de conserver l'intégrité de l'échantillon et évite tout problème de dégradation des composés cibles ou de formation de sous-produits contrairement à l'utilisation de l'ASE pour les OHAP par exemple (Lintelmann *et al.*, 2005). Cette méthode a été précédemment validée dans le cadre de son utilisation pour l'extraction des HAP sur la phase particulaire atmosphérique (air ambiant et émission) (Albinet *et al.*, 2013) et l'a également été pour l'extraction de leurs dérivés NHAP et OHAP (Albinet *et al.*, 2014) en comparant les résultats obtenus aux valeurs certifiées disponibles pour différents matériaux de référence (NIST SRM 1649a, b et 2787 ; Urban dust et Fine particulate matter PM<sub>10</sub>).

### 4.4 PURIFICATION DES ECHANTILLONS NHAP ET OHAP

Une purification est ensuite réalisée pour les extraits destinés à l'analyse des dérivés des HAP par GC-NICI/MS. Les extraits des mousses et des filtres subissent le même type de purification. La purification est réalisée sur phase solide (SPE) de silice (SiOH, CHROMABOND<sup>®</sup>, Macherey Nagel, 3 ml, 500 mg). Pour les filtres la totalité de l'extrait est traité alors que pour les PUF, seulement une fraction de l'extrait reconcentré après extraction commune avec les HAP est traité (300  $\mu$ l, déterminé précisément par pesée, précision = 0.1 mg). L'extrait reconcentré est d'abord élué sur la silice avec 1 ml de pentane. La fraction obtenue est jetée et permet d'éliminer les alcanes. L'extrait est ensuite élué avec 9 ml d'un mélange DCM/pentane (v/v : 35/65). L'extrait purifié est finalement reconcentré et repris dans un volume de 100  $\mu$ l à 400  $\mu$ l selon les échantillons (fonction de la concentration potentielle des analytes) et est ensuite analysé par GC-NICI/MS.

## 4.5 ANALYSE

### 4.5.1 ANALYSE DES HAP

L'analyse des HAP a été réalisée selon la norme EN NF 1559 et la TS 16645 par chromatographie liquide couplée à la détection par ultraviolet et fluorescence (UPLC-UV/Fluo : Thermo Scientific, Dionex Ultimate 3000). Les paramètres d'analyse sont présentés en détails en Annexe 2 (Tableaux A2 et A3).

La quantification est réalisée par étalonnage externe à l'aide de solutions étalons (9 points, étalonnage de 1 ng.ml<sup>-1</sup> à 500 ng.ml<sup>-1</sup>). Le 6-méthylchrysène est utilisé comme étalon de contrôle d'efficacité d'extraction. Au final, 23 HAP ont été quantifiés dans les échantillons incluant les 7 HAP de la Directive européenne 2004/107/CE (Tableau A3, Annexe 2).

### 4.5.2 ANALYSE DES NHAP ET OHAP

Les analyses des OHAP et NHAP ont été réalisées par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (Agilent GC 7890A/ MS 5975C) en mode d'ionisation chimique négative (NICI) avec le méthane comme gaz réactant. La méthode analytique est la même pour les extraits issus des échantillons des filtres et des mousses. Les paramètres d'analyse sont présentés dans le Tableau 4 et en détail dans Albinet *et al.*, 2014.

**Tableau 4: Paramètres d'analyse des NHAP et OHAP par GC-NICI/MS (Albinet *et al.*, 2014)**

Injection	Volume injecté	1 µL
	Température de l'injecteur	140 °C
	Mode d'injection	Pulsed splitless (30 psi)
Séparation	Température du four	70 °C (5,1 min) de 70 °C à 190 °C (45 °C/min) de 190 °C à 320 °C (5 °C/min) 320 °C (5 min)
	Gaz vecteur	He (99,9999 % de pureté)
	Débit du gaz vecteur	1,5 ml.min <sup>-1</sup>
	Colonne	Optima-5ms Accent (phase Silarylène de polarité similaire à une phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane, 30 m, 0,25 mm, 0,25 µm épaisseur de film)
	Température de la ligne de transfert	320 °C
Détection	Type d'ionisation	ionisation chimique négative (NICI)
	Gaz réactant	CH <sub>4</sub> (99,9995 % de pureté) + triple filtre Agilent
	Débit du gaz réactant	2,5 ml.min <sup>-1</sup>
	Température de la source d'ionisation	150 °C
	Température du quadripôle	150 °C
	Energie d'ionisation	235 eV
Mode de détection	sélection d'ions (SIM)	

La quantification est réalisée par étalonnage interne à l'aide d'étalons internes d'efficacité d'extraction deutérés (1,4-Naphtoquinone-d6, 9,10-Anthraquinone-d8, 1-Nitronaphtalène-d7, 2-Nitrobiphényle-d9, 2-Nitrofluorène-d9, 9-Nitroanthracène-d9, 3-Nitrofluoranthène-d9, 6-Nitrochrysène-d11) ajoutés sur la matrice (PUF ou filtre) avant extraction (*phase particulaire* : 5 µl d'une solution à 1 ng.µl<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile ; *phase gazeuse* : 100 µl d'une solution à 1 ng.µl<sup>-1</sup> et 5 ng.µl<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile pour les NHAP et les OHAP). Avant injection et analyse, une masse connue d'étalon interne « seringue » (9-Fluorénone-d8 et 1-Nitropyrene-d9) est introduite dans les extraits (*phase particulaire* : 5 µl d'une solution à 1 ng.µl<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile ; *phase gazeuse* : 15 ou 30 µL d'une solution à 1 ng.µl<sup>-1</sup> dans l'acétonitrile). Ces étalons internes « seringues » permettent d'évaluer les taux de récupération des étalons internes d'efficacité d'extraction. Les étalons internes d'efficacité d'extraction ont une structure proche des composés quantifiés permettant ainsi de mimer le comportement des composés lors des différentes étapes du protocole analytique.

L'étalonnage est réalisé à partir de 8 solutions étalons contenant à la fois les étalons internes, les étalons seringues et les composés à quantifier (*phase particulaire* : gamme d'étalonnage allant de 2 pg.µl<sup>-1</sup> à 500 pg.µl<sup>-1</sup>, *phase gazeuse* : de 10 pg.µl<sup>-1</sup> à 1 ng.µl<sup>-1</sup> pour les OHAP et de 5 pg.µl<sup>-1</sup> à 500 pg.µl<sup>-1</sup> pour les NHAP). L'étalonnage est réalisé lors de chaque séquence d'analyse et des étalons de contrôle et de suivi de stabilité de l'appareil sont régulièrement analysés lors de la séquence d'analyse (environ tous les 10 échantillons). L'ensemble permet d'établir les droites d'étalonnage des NHAP et OHAP qui comprend donc environ 16 points ( $0,9900 > r^2 > 0,8000$  pour tous les composés). 31 OHAP et 31 NHAP sont alors quantifiés en utilisant ce protocole d'analyse (Tableau 5 et 6).

**Tableau 5: OHAP et composés oxygénés quantifiés, ions suivis et LQ instrumentales en GC-NICI/MS (Albinet et al., 2014)**

Composé	Abréviation	Ions suivis (m/z)	Etalons internes d'extraction	Ions suivis (m/z)	LQ instrumentale (pg injectés)
Phtaldialdéhyde	Pht	134			0,01
1,4-Naphtoquinone	1,4-NQ	158	1,4-Naphtoquinone-d6	164	0,01
1-Naphtaldéhyde	1-Nay	156			0,07
Anhydride phtalique	PhtA	148			0,02
2-Formyl-trans-cinnamaldéhyde	2-FCin	160			0,04
1,2-Naphtoquinone	1,2-NQ	158			4,58
Benzophénone	Bzophe	182			0,36
1-Acénaphténone	1-Aceone	168			0,13
9-Fluorénone-d8		188			-
9-Fluorénone	9-Fluo	180			0,04
Anhydride 1,2-naphtalique	1,2-NA	198			0,03
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	Biph 2,2'	210			0,02
Xanthone	Xanth	196			0,70
Acénaphthènequinone	AceQ	182			0,11
2,3-Naphtalènedicarboxylique anhydride	2,3-NA	198			0,18
Anthrone	Anthro	194			1,48
6H-Dibenzo[b,d]pyrène-6-one	6H-DPone	196	9,10-Anthraquinone-d8	216	1,75
9,10-Anthraquinone	9,10-ANQ	208			0,01
Anhydride 1,8-naphtalique	1,8-NA	198			0,02
1,4-Anthraquinone	1,4-ANQ	208			0,15
Biphényl-4,4'-dicarboxaldéhyde	Biph 4,4'	210			0,04
2-Méthylantraquinone	2-MANQ	222			0,11
9-Phénanthrène carboxaldéhyde	9-PheCar	206			0,04
9,10-Phénanthrènequinone	9,10-PQ	208			2,38
2-Nitro-9-fluorénone	2N9fluo	225			0,10
Benzo[a]fluorénone	BaFone	230			0,03
Benzo[b]fluorénone	BbFone	230			0,12
Benzanthrone	Bzone	230			0,07
1-Pyrène carboxaldéhyde	1-PyrCar	230			0,06
Acéanthrènequinone	AceanQ	232			0,51
Benz[a]anthracène-7,12-dione	B-7,12-D	258			0,15
1,4-Chrysènequinone	1,4-CHRQ	258			2,43

**Tableau 6: NHAP quantifiés, ions suivis et LQ instrumentales en GC-NICI/MS (Albinet et al., 2014)**

Composé	Abréviation	Ions suivis (m/z)	Etalons internes d'extraction	Ions suivis (m/z)	LQ instrumentale (pg injectés)
1-Nitronaphtalène	1-NN	173			0,01
2-Méthyl-1-Nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-Nitronaphtalène <sup>a</sup>	2-M1NN + 1-M5NN	187			0,003
2-Nitronaphtalène	2-NN	173	1-Nitronaphtalène-d7	180	0,02
2-Méthyl-4-Nitronaphtalène	2-M4NN	187			0,02
1-Méthyl-4-Nitronaphtalène	1-M4NN	187			0,07
1-Méthyl-6-Nitronaphtalène	1-M6NN	187			0,09
1,5-Dinitronaphtalène	1,5-DNN	218			0,04
-----					
2-Nitrobiphényle	2-Nbi	199			0,01
3-Nitrobiphényle	3-Nbi	199	2-Nitrobiphényle-d9	208	0,02
3-Nitrodibenzofurane	3-NDibf	213			0,27
5-Nitroacénaphène	5-NAce	199			0,07
-----					
2-Nitrofluorène	2-NF	211	2-Nitrofluorène-d9	220	0,04
-----					
9-Nitroanthracène	9-NA	223			0,07
9-Nitrophénanthrène	9-NPhe	223			0,05
2-Nitrodibenzothiophène	2-NDithio	229	9-Nitroanthracène-d9	232	0,06
3-Nitrophénanthrène	3-NPhe	223			0,05
2-Nitroanthracène	2-NA	223			0,17
9-Méthyl-10-nitroanthracène	9-M10NA	237			0,05
-----					
2-Nitrofluoranthène <sup>b</sup>	2-NFlt	247			0,09
3-Nitrofluoranthène <sup>b</sup>	3-NFlt	247			0,09
4-Nitropyrène	4-NP	247	3-Nitrofluoranthène-d9	256	0,06
1-Nitropyrène-d9		256			-
1-Nitropyrène	1-NP	247			0,09
2-Nitropyrène	2-NP	247			0,61
-----					
7-Nitrobenz[a]anthracène	7-NBaA	273			0,08
6-Nitrochrysène	6-NChry	273			0,05
1,3-Dinitropyrène	1,3-DNP	292			0,33
1,6-Dinitropyrène	1,6-DNP	292	6-Nitrochrysène-d11	284	0,19
1,8-Dinitropyrène	1,8-DNP	292			0,19
1-Nitrobenzo[e]pyrène	1-NBeP	297			0,07
6-Nitrobenzo[a]pyrène	6-NBaP	297			0,07
3-Nitrobenzo[e]pyrène	3-NBeP	297			0,24

<sup>a</sup> 2-M1NN et 1-M5NN ne sont pas séparés dans les étalons et les échantillons avec la colonne utilisée (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane)

<sup>b</sup> 2-NFlt et 3-NFlt ne sont pas séparés pour les échantillons avec la colonne utilisée (phase 5 % diphenyl – 95 % dimethylpolysiloxane).

✓ Assurance qualité

Des blancs de terrains mousses et filtres pour les HAP et leurs dérivés ont été réalisés lors des prélèvements effectués pendant l'année 2013 (n = 9). Pour les HAP réglementaires, les niveaux de concentrations des blancs de terrain sont en accord avec les recommandations de la norme NF EN 15549 et la TS 16645. De façon générale, la contamination des blancs de terrain pour les OHAP et NHAP est très faible et pour la grande majorité des composés, ils ne sont pas détectés dans les blancs. Pour les composés détectés, les niveaux des blancs sont dans tous les cas < 25 % de la moyenne annuelle des concentrations individuelles en NHAP ou OHAP (dans l'une ou l'autre des phases, gazeuse ou particulaire). Ces niveaux de concentrations sont essentiellement dus pour la plupart des composés au fait qu'ils sont présents en très faible quantité dans une phase spécifique (particulaire ou gazeuse).

Au final, seuls 6 OHAP et 4 NHAP (*phase gazeuse* : anhydride phtalique, anhydride 1,2-naphtalique, 1,5-dinitronaphtalène, biphényl-4,4'-dicarboxaldéhyde, benzanthrone ; *phase particulaire* : benzophénone, 2-nitrobiphényle, 3-nitrobiphényle, biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde, 2-nitrofluorène) présentent des niveaux de concentrations dans les blancs de terrain plus significatifs et supérieurs à 30 % des concentrations moyennes annuelles. Une fois de plus, ces niveaux de concentrations sont essentiellement dus au fait que ces composés sont présents en très faible quantité dans une phase spécifique (particulaire ou gazeuse). Au final, le travail de traitement des résultats des blancs de terrain a conduit à l'exclusion de 2 composés : le biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde (phase particulaire) et l'anhydride 1,2-naphtalique (phase gazeuse) car la contamination des blancs n'est pas explicable par leur faible présence en phase gazeuse ou particulaire. Il conviendra de faire, à l'avenir, un travail spécifique sur ces composés afin d'améliorer la qualité de leurs blancs de terrain. Notons enfin, que compte tenu que pour l'instant aucun travail spécifique n'a été engagé sur les blancs de laboratoires pour les NHAP et OHAP au cours de cette étude exploratoire, la moyenne des blancs terrains obtenus pour l'ensemble des composés individuels a été systématiquement retirée à chaque échantillon.

Pour les NHAP et OHAP, une étude de la variabilité de chaque étalonnage réalisé a été effectuée. Si pour un composé donné, la variabilité de l'étalonnage était supérieure à 30 % l'étude de ce composé ainsi que sa quantification ont été rejetées. Cela concerne essentiellement 7 OHAP : (*phase gazeuse* : benzophénone, 2,3-naphtalènedicarboxylique anhydride, anthrone, 6H-dibenzo[b,d]pyrène-6-one ; *phase particulaire* : 1,2-naphthoquinone, 2,3-naphtalènedicarboxylique anhydride, anthrone, biphényl-4,4'-dicarboxaldéhyde, 9,10-phénanthrènequinone, 1,4-chrysènequinone). Malgré la variabilité de l'étalonnage de deux composés (6H-dibenzo[b,d]pyrène-6-one et la 9,10-phénanthrènequinone) leur quantification a tout de même été réalisée car ces composés ne présentent pas de problèmes de blancs et présentent uniquement une variabilité analytique ponctuelle. Les résultats pour ces composés doivent être néanmoins interprétés avec précautions et son essentiellement de nature informative.

Au final, 23 HAP, 27 OHAP et 32 NHAP ont effectivement été quantifiés et retenus pour l'interprétation des résultats de cette étude.

En complément des contrôles d'efficacité d'extraction des HAP en accord avec la norme NF EN 15549 et la TS 16645, des contrôles ont également été réalisés pour les NHAP et OHAP. Ceux-ci ont été réalisés par l'extraction d'un matériau de référence (NIST SRM 1649b) pour lequel des valeurs de références et indicatives sont disponibles pour certains NHAP et OHAP. Ces contrôles ont été réalisés en début et en fin de la série analytique complète des échantillons collectés (n = 8). 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).

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 associé 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).

## 5. RESULTATS ET DISCUSSION

### 5.1 CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES

#### 5.1.1 CONCENTRATIONS MOYENNES ET EVOLUTION TEMPORELLE ANNUELLE

Les résultats obtenus montrent que la moyenne annuelle de la somme des HAP à la fois en phase gazeuse et particulaire ( $\Sigma_{23}$ HAP) sur le site urbain des Frênes est de 24,5 ng.m<sup>-3</sup> (minimum : 0,7 ng.m<sup>-3</sup> et maximum : 151,6 ng.m<sup>-3</sup>). Durant cette année, la valeur de la moyenne annuelle du B[a]P était de 0,42 ng.m<sup>-3</sup> (Tableau 7). Cette valeur est inférieure à la valeur cible définie à 1 ng.m<sup>-3</sup> par la directive 2004/107/CE mais supérieure au SEI (seuil évaluation minimum). Pour les OHAP et les autres ? composés oxygénés, la moyenne annuelle de  $\Sigma_{27}$ OHAP est du même ordre de grandeur que celle observée pour les HAP parents et s'élève à 10,3 ng.m<sup>-3</sup> (minimum : 0,2 ng.m<sup>-3</sup> et maximum : 181,6 ng.m<sup>-3</sup>). Les concentrations des NHAP sont 50 à 100 fois moins importantes que celles des OHAP et HAP et est en moyenne égale à 224 pg.m<sup>-3</sup> ( $\Sigma_{30}$ NHAP). De façon globale, les HAP représentent 70 % des concentrations totales des composés aromatiques polycycliques mesurés (CAP =  $\Sigma_{23}$ HAP +  $\Sigma_{27}$ OHAP +  $\Sigma_{32}$ NHAP). Les OHAP représentent eux 29 % de ce mélange alors que les NHAP ne représentent que 1 %.

**Tableau 7: Concentrations moyennes annuelles (2013) (phase particulaire + gazeuse) des HAP sur le site de Grenoble - Les Frênes (ng.m<sup>-3</sup>)**

Composé	Phase gazeuse (G)	Phase particulaire (P)	G+P
<i>HAP</i>			
Naphtalène	0,44 (0,00 – 3,59) <sup>a</sup>	0,18 (0,01 - 1,64)	0,63 (0,03 - 5,23)
1-Méthylnaphtalène	0,24 (0,00 - 1,90)	0,02 (0,00 - 0,62)	0,26 (0,01 - 1,91)
2-Méthylnaphtalène	6,90 (0,00 - 48,54)	0,09 (0,01 - 3,58)	7,00 (0,01 - 48,55)
Acénaphthylène	0,60 (0,00 - 9,79)	0,15 (0,00 - 0,37)	0,74 (0,13 - 9,92)
Acénaphthène	0,15 (0,00 - 0,97)	0,01 (0,00 - 0,21)	0,17 (0,01 - 1,09)
Fluorène	0,96 (0,00 - 5,77)	0,02 (0,01 - 0,57)	0,98 (0,01 - 5,78)
Phénanthrène	6,21 (0,00 - 30,56)	0,19 (0,03 - 5,56)	6,40 (0,07 - 31,00)
Anthracène	0,44 (0,00 - 4,00)	0,02 (0,01 - 0,48)	0,46 (0,01 - 4,05)
Fluoranthène	1,61 (0,00 - 6,61)	0,30 (0,03 - 2,60)	1,91 (0,04 - 8,62)
2-Méthylfluoranthène	0,05 (0,00 - 0,24)	0,03 (0,01 - 0,17)	0,08 (0,01 - 0,39)
Pyrène	1,20 (0,00 - 5,69)	0,30 (0,03 - 2,10)	1,50 (0,04 - 7,71)
Benz[a]anthracène	0,12 (0,00 - 1,99)	0,23 (0,01 - 2,38)	0,35 (0,01 - 2,66)
Chrysène	0,11 (0,00 - 0,61)	0,46 (0,03 - 4,55)	0,57 (0,04 - 5,07)
Rétène	0,11 (0,00 - 0,44)	0,12 (0,01 - 1,21)	0,23 (0,01 - 1,62)
Benzo[e]pyrène	0,02 (0,00 - 0,17)	0,43 (0,01 - 3,99)	0,45 (0,01 - 4,14)
Benzo[j]fluoranthène	0,00 (0,00 - 0,07)	0,31 (0,01 - 2,15)	0,32 (0,01 - 2,20)
Benzo[b]fluoranthène	0,01 (0,00 - 0,04)	0,58 (0,02 - 4,98)	0,59 (0,03 - 5,01)
Benzo[k]fluoranthène	0,00 (0,00 - 0,03)	0,22 (0,01 - 1,75)	0,22 (0,01 - 1,75)
Benzo[a]pyrène	0,00 (0,00 - 0,15)	0,42 (0,01 - 3,54)	0,42 (0,01 - 3,54)
Dibenzo[a,h]anthracène	0,00 (0,00 - 0,00)	0,09 (0,01 - 0,80)	0,09 (0,01 - 0,80)
Benzo[g,h,i]perylène	0,00 (0,00 - 0,02)	0,44 (0,02 - 3,12)	0,45 (0,02 - 3,12)
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0,00 (0,00 - 0,01)	0,52 (0,02 - 3,41)	0,53 (0,02 - 3,41)
Coronène	0,00 (0,00 - 0,01)	0,15 (0,01 - 0,86)	0,15 (0,01 - 0,86)
$\Sigma_{23}$ HAP	19,19 (0,00 - 118,57)	5,29 (0,43 - 36,49)	24,48 (0,74 - 151,63)

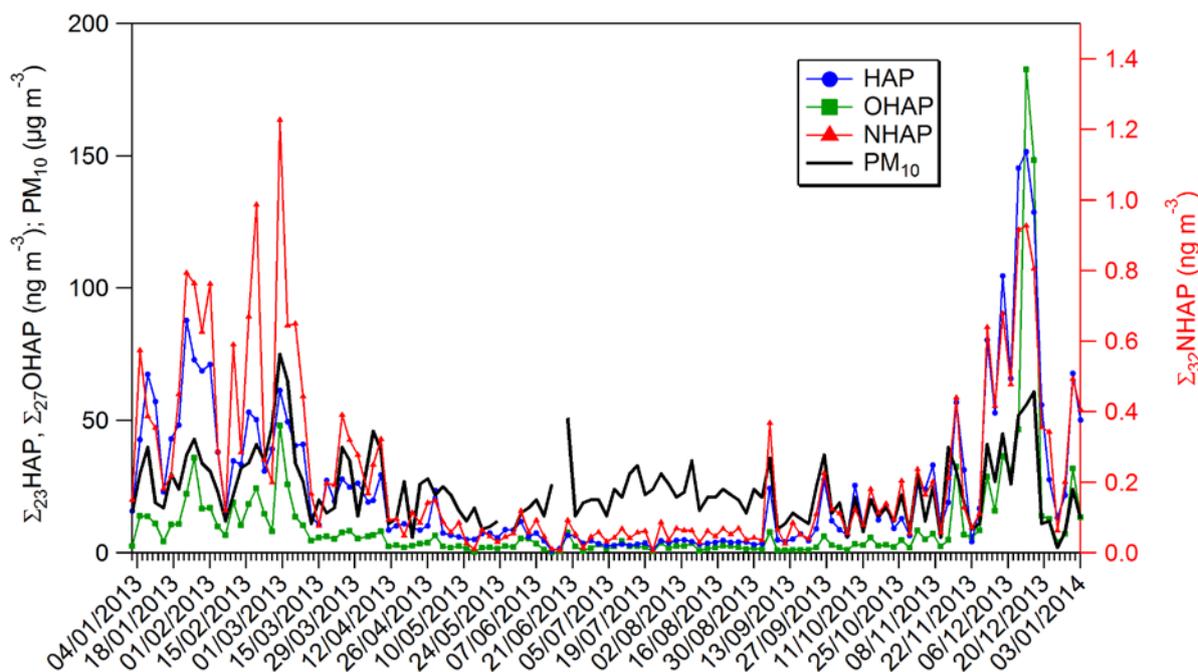
<sup>a</sup> Moyenne (min – max)

La Figure 8 présente l'évolution temporelle annuelle comparée de  $\Sigma_{23}$ HAP,  $\Sigma_{27}$ OHAP,  $\Sigma_{32}$ NHAP et des  $PM_{10}$ . Les résultats obtenus montrent que l'évolution des HAP concorde avec celles de leurs dérivés tout au long de l'année 2013. Une variabilité saisonnière très marquée est observée avec de faibles concentrations en période « chaude » (d'avril à septembre) et des fortes concentrations en période « froide » (d'octobre à mars). En moyenne, les concentrations en période « froide » par rapport à la période « chaude » sont 7 fois plus importantes pour les HAP, 6 fois plus importantes pour les OHAP et 5 fois plus élevées pour les NHAP. Cette variabilité saisonnière a déjà été observée dans de précédentes études avec des concentrations atmosphériques des produits d'oxydation des HAP plus élevées en hiver qu'en l'été et ceci pour différents typologies de sites et pays [e.g. Marino *et al.*, 2000 (Grèce) ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2001 (Allemagne) ; Bamford and Baker, 2003 (USA) ; Chung *et al.*, 2006 (USA) ; Albinet *et al.*, 2008a (France) ; Barrado *et al.*, 2013a (Espagne) ; Bandowe *et al.*, 2014 (Chine)]. Les fortes variations des concentrations atmosphériques en HAP et leurs dérivés sont en lien avec en hiver une augmentation des émissions de HAP et de leurs dérivés primaires notamment par le secteur tertiaire avec les activités de chauffage. Elles peuvent aussi être accentuées par les conditions météorologiques particulières lors de cette période qui sont défavorables à la dispersion des polluants et qui sont caractéristiques de la région grenobloise (formation de couches d'inversion fréquentes en hiver et conformation géomorphologique avec Grenoble entouré de massifs montagneux). Pendant, la période « chaude » les concentrations de ces composés sont plus faibles notamment à cause de l'augmentation de l'activité photochimique entraînant la dégradation de ces composés dans l'atmosphère et de la baisse des émissions primaires.

Il est également intéressant de noter que si en période « froide », les évolutions temporelles des HAP et de leurs dérivés sont corrélées à celles des  $PM_{10}$  ce n'est pas le cas en période « chaude ». En effet, dans cette période, les concentrations des HAP, NHAP et OHAP diminuent fortement alors que les concentrations des  $PM_{10}$  restent du même ordre de grandeur ( $\approx 24 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

En s'intéressant plus particulièrement au pic de particules de décembre 2013, on peut remarquer que cette période correspond aux concentrations maximales en HAP et OHAP (et très élevées pour les NHAP) observées sur toute l'année. De plus, il est intéressant de noter qu'au moment du pic de particules les concentrations de  $\Sigma_{27}$ OHAP sont supérieures à celles de  $\Sigma_{23}$ HAP montrant donc l'importance d'étudier ce type de composés dans l'atmosphère. Si les émissions primaires des HAP et de leurs dérivés lors de ce pic de pollution étaient probablement très importantes (notamment dues au chauffage au bois, Favez *et al.*, 2014), l'accumulation des polluants tout au long de cet événement (dispersion des polluants limitée à cause de la formation de couches d'inversion) a probablement favorisé les processus chimiques et la formation secondaire de composés tels que les OHAP et les NHAP (voir section V.4). Le potentiel toxique des particules s'en trouve donc accentué au cours de cette période en raison de la contribution plus importante de ces composés et notamment des OHAP. Ceci reste toutefois difficile à évaluer car les données toxicologiques sur ces composés sont peu documentées (voir section V.3).

De la même manière, le pic de particules de février-mars 2013 correspond aux concentrations maximales observées en NHAP. La combinaison de conditions photochimiques importantes en cette fin d'hiver (mise en évidence par la formation secondaire de nitrate d'ammonium expliquant le pic de PM observé) et les émissions encore très élevées des HAP parents par les activités de chauffage, et notamment chauffage au bois, sont des conditions propices à la formation de ces dérivés nitrés toxiques (voir section V.4). L'intérêt d'étudier les dérivés des HAP est là aussi mis en avant étant donné l'impact sanitaire de ces composés notamment en période pic de particules.



**Figure 8: Evolution annuelle (2013) des concentrations atmosphériques de  $\Sigma_{23}$ HAP,  $\Sigma_{27}$ OHAP,  $\Sigma_{32}$ NHAP et  $PM_{10}$  sur le site urbain de Grenoble – Les Frênes.**

### 5.1.2 CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES INDIVIDUELLES DES OHAP

Le Tableau 8 présente les concentrations moyennes annuelles individuelles des OHAP quantifiés lors de cette étude.

De façon générale, les OHAP sont présents en proportions égales en phase gazeuse et particulaire puisque la somme des OHAP en phase gazeuse représente, en moyenne annuelle, 51 % des concentrations totales en OHAP. Les composés les plus abondants sont la 9-fluorénone ( $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$ ), le 1-naphtaldéhyde ( $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ ), l'anhydride phtalique ( $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et l'anhydride 1,8-naphtalique ( $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ ) qui représentent à eux seuls 52 % de la concentration moyenne totale (phase particulaire + phase gazeuse) des OHAP. En phase gazeuse, les composés majoritaires sont la 9-fluorénone ( $1,5 \text{ ng.m}^{-3}$ ), le 1-naphtaldéhyde ( $1,4 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et l'acénaphténone ( $1,2 \text{ ng.m}^{-3}$ ) qui représentent 71 % des OHAP présents dans cette phase. En phase particulaire l'anhydride phtalique ( $1,3 \text{ ng.m}^{-3}$ ), l'anhydride 1,8-naphtalique ( $1,0 \text{ ng.m}^{-3}$ ), la benzanthrone ( $0,8 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et l'anhydride 1,2-naphtalique ( $0,5 \text{ ng.m}^{-3}$ ) sont les composés les plus abondants et représentent 74 % de la masse totale des OHAP associés aux particules.

Ces résultats sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature où les mêmes composés majoritaires ont été déterminés tels que la 9-fluorénone (Allen *et al.*, 1997 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Albinet *et al.*, 2008a), l'anhydride 1,8-naphtalique (Allen *et al.*, 1997) et la benzantrone en phase particulaire (Huang *et al.*, 2014). De la même manière, les niveaux de concentrations des OHAP observés sur le site des Frênes sont similaires à ceux reportés pour de précédentes études sur différents sites et dans différents pays (Allen *et al.*, 1997 ; Yassaa *et al.*, 2001 ; Tsapakis *et al.*, 2002 ; Schnelle-Kreis *et al.*, 2005 ; Chung *et al.*, 2006 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Delgado-Saborit *et al.*, 2013 ; Alam *et al.*, 2014 ; Huang *et al.*, 2014). Cependant, pour certains composés, les concentrations mesurées ici sont significativement plus faibles que celles de la littérature pour Santiago (Chili, urbain) (1-pyrène carboxaldéhyde : Del Rosario Sienna, 2006, 3,4 ng.m<sup>-3</sup>).

**Tableau 8: Concentrations moyennes annuelles (2013) (phase particulaire + gazeuse) des OHAP et composés oxygénés sur le site de Grenoble- Les Frênes (pg.m<sup>-3</sup>)**

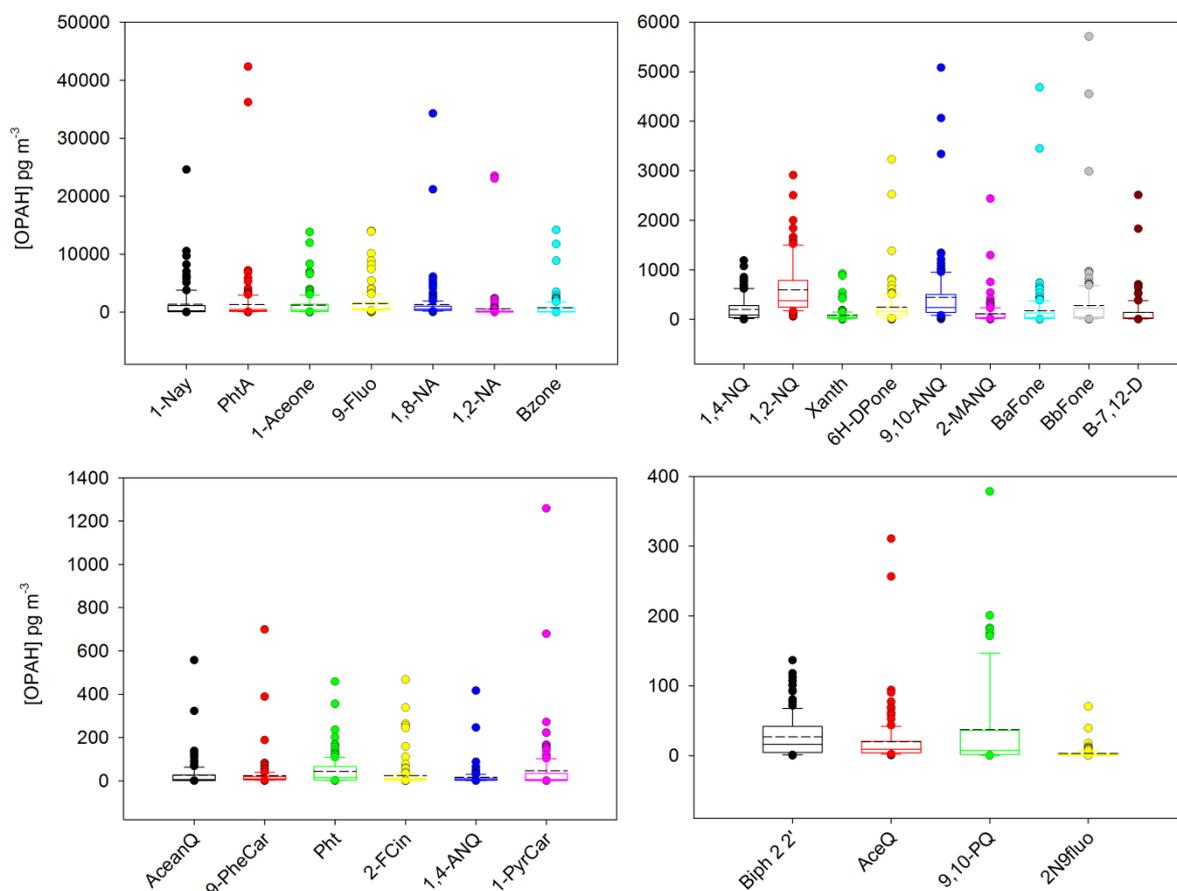
Composés	Phase gazeuse (G)	Phase particulaire (P)	G+P
Phtaldialdéhyde	66,8 (3,5 - 456,5) <sup>a</sup>	4,26 (0,5 - 27,3)	42,8 (0,6 - 458,7)
1,4-Naphtoquinone	201,9 (0,0 - 1159,3)	5,9 (0,0 - 40,7)	201,1 (0,0 - 1191,3)
1-Naphtaldéhyde	1364,1 (0,1 - 24482,0)	21,8 (0,0 - 174,9)	1341,5 (0,0 - 24607,0)
Anhydride phtalique	<sub>-b</sub>	1325,1 (0,0 - 42380,3)	1325,1 (0,0 - 42380,3)
2-Formyl-trans-cinnamaldéhyde	23,4 (0,0 - 459,4)	1,7 (0,0 - 18,2)	23,9 (0,0 - 467,6)
1,2-Naphtoquinone	593,9 (53,3 - 2911,7)	< LQ	593,9 (53,3 - 2911,7)
1-Acénaphténone	1198,3 (0,1 - 13418,1)	26,1 (0,1 - 472,4)	1185,4 (0,1 - 13831,8)
9-Fluorénone	1518,2 (0,0 - 13349,6)	33,1 (0,0 - 687,3)	1502,0 (0,0 - 14036,8)
Anhydride 1,2-naphtalique	<sub>-b</sub>	552,0 (0,0 - 23529,4)	552,0 (0,0 - 23529,4)
Biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde	26,8 (0,0 - 136,6)	<sub>-b</sub>	26,8 (0,0 - 136,6)
Xanthone	71,2 (5,4 - 667,4)	16,0 (0,4 - 353,4)	81,0 (0,4 - 922,7)
Acénaphthènequinone	7,2 (0,1 - 2,8)	13,8 (0,3 - 267,7)	20,0 (0,4 - 310,9)
6H-Dibenzo[b,d]pyrène-6-one	192,7 (15,4 - 1221,9)	95,4 (1,1 - 2268,3)	246,6 (1,1 - 3230,5)
9,10-Anthraquinone	201,7 (0,0 - 1117,7)	246,5 (0,0 - 4179,9)	441,7 (3,0 - 5082,7)
Anhydride 1,8-naphtalique	201,9 (0,0 - 1284,7)	1098,5 (0,0 - 34096,3)	1293,8 (0,0 - 34295,9)
1,4-Anthraquinone	3,2 (1,1 - 6,3)	15,2 (0,1 - 415,4)	15,5 (0,1 - 416,5)
2-Méthylantraquinone	9,6 (0,1 - 79,0)	105,8 (0,8 - 2389,2)	115,1 (1,7 - 2435,8)
9-Phénanthrène carboxaldéhyde	7,2 (0,1 - 39,4)	17,2 (0,0 - 668,5)	24,1 (0,3 - 699,0)
9,10-Phénanthrènequinone	3,1 (2,3 - 5,1)	36,9 (0,0 - 378,6)	37,0 (0,0 - 378,6)
2-Nitro-9-fluorénone	1,4 (0,1 - 6,1)	2,5 (0,1 - 69,8)	2,9 (0,1 - 70,1)
Benzo[a]fluorénone	8,2 (0,0 - 63,0)	166,2 (1,2 - 4670,5)	174,1 (1,7 - 4682,8)
Benzo[b]fluorénone	1,8 (0,1 - 8,6)	279,8 (3,8 - 5708,7)	280,6 (3,9 - 5708,7)
Benzantrone	<LD	760,1 (4,3 - 14208,2)	760,1 (4,3 - 14208,2)
1-Pyrène carboxaldéhyde	0,7 (0,1 - 7,1)	45,4 (0,2 - 1258,6)	45,8 (0,4 - 1258,6)
Acéanthrènequinone	4,5 (0,5 - 13,9)	25,5 (0,3 - 557,5)	25,8 (0,3 - 557,5)
Benz[a]anthracène-7,12-dione	1,1 (0,1 - 6,8)	140,4 (2,9 - 2511,5)	141,2 (3,6 - 2511,5)
1,4-Chrysènequinone	<LD	<sub>-b</sub>	<sub>-b</sub>
Σ <sub>27</sub> OHAP	5465,1 (8,9 - 41880,5)	5011,0 (128,9 - 140757,0)	10298,4 (236,2 - 182637,5)

<sup>a</sup> Moyenne (min – max)

<sup>b</sup> Non quantifié

La Figure 9 permet d'observer que la dispersion des concentrations individuelles totales des OHAP (phase gazeuse + particulaire) est globalement peu marquée pour tous les OHAP et les composés oxygénés sauf pour la 1,2-naphtoquinone (1,2-NQ), le biphényl-2,2'-dicarboxaldéhyde (Biph 2 2'), la 9,10-phénanthrènequinone (9,10-PQ) et la 9,10-anthraquinone (9,10-ANQ) pour lesquels une variabilité des concentrations de grande amplitude est constatée en lien probablement avec la variabilité de leurs sources (primaires et/ou secondaires). Pour tous les composés, les valeurs de concentrations extrêmes observées correspondent aux périodes hivernales (de début ou de fin d'année).

Il est intéressant de noter que les maximums de concentration correspondent pour la majorité des composés (sauf pour le phtaldialdéhyde (Pht), la 1,4-naphtoquinone (1,4-NQ), le 1-naphtaldéhyde (1-Nay), la 1,2-naphtoquinone (1,2-NQ)) au pic de particules qui a eu lieu en décembre 2013 (du 6 au 16 décembre 2013).



**Figure 9: Boîte de dispersion des concentrations totales (phase gazeuse + particulaire) des OHAP et composés oxygénés sur le site urbain de Grenoble - Les Frênes pour l'année 2013 ( $\text{pg.m}^{-3}$ ). 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> quartile (boîte), médiane (barre), moyenne (tiret), étendu de la donnée sans les valeurs aberrantes (« moustaches »), valeurs extrêmes (cercles).**

## 5.2 CONCENTRATIONS ATMOSPHERIQUES INDIVIDUELLES DES NHAP

Le Tableau 9 présente les concentrations moyennes annuelles individuelles des NHAP quantifiés lors de cette étude.

A l'instar des OHAP, les NHAP sont équitablement partagés entre les deux phases gazeuse et particulaire et la somme des NHAP présents en phase particulaire représente, en moyenne annuelle, 54 % de la totalité des NHAP. Les NHAP les plus abondants en phase gazeuse et particulaire sont le 9-nitroanthracène ( $60 \text{ pg.m}^{-3}$ ), le (2+3)-nitrofluoranthène ( $43 \text{ pg.m}^{-3}$ ) et le 1-nitronaphtalène ( $24 \text{ pg.m}^{-3}$ ) représentant à eux seuls 54 % de la concentration moyenne totale (gaz +particules) des NHAP.

Les composés les plus abondants en phase gazeuse sont le 1-nitronaphtalène (24 pg.m<sup>-3</sup>), le 9-nitroanthracène (22 pg.m<sup>-3</sup>), le 2-nitronaphtalène (18 pg.m<sup>-3</sup>) et le 3-nitrobiphényle (18 pg.m<sup>-3</sup>) qui représentent 72 % des NHAP présents en phase gazeuse. En phase particulaire, le (2+3)-nitrofluoranthène (42 pg.m<sup>-3</sup>), le 9-nitroanthracène (39 pg.m<sup>-3</sup>) et le 7-nitrobenz[a]anthracène (15 pg.m<sup>-3</sup>) sont majoritaires et représentent 72 % des NHAP de cette phase.

**Tableau 9: Concentrations moyennes annuelles (2013) (phase particulaire + gazeuse) des NHAP sur le site de Grenoble - Les Frênes (pg.m<sup>-3</sup>)**

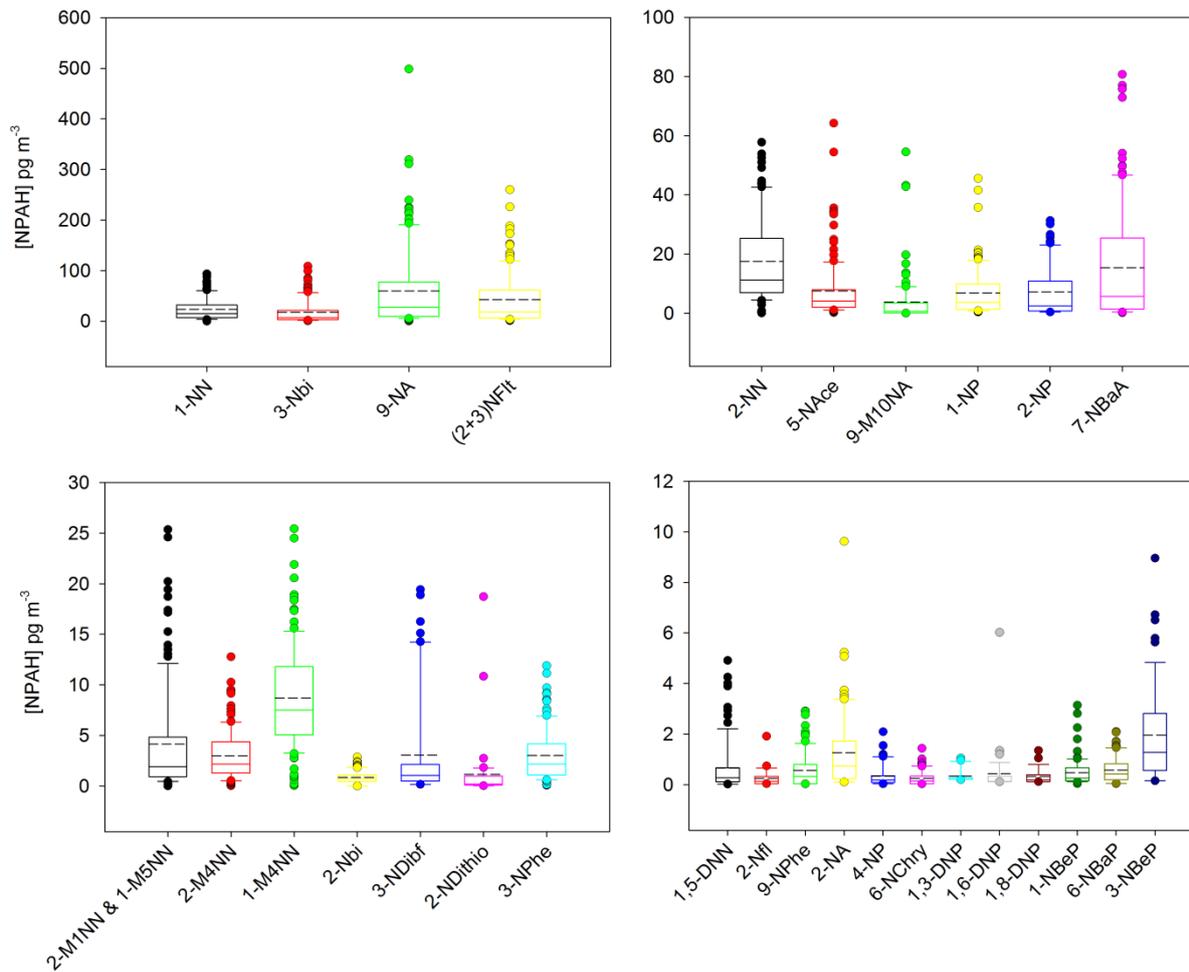
Composé	Phase gazeuse (G)	Phase particulaire (P)	G+P
1-Nitronaphtalène	23,8 (0,0 - 92,3) <sup>a</sup>	0,5 (0,0 - 2,9)	23,5 (0,1 - 93,6)
2-Méthyl-1-Nitronaphtalène + 1-Méthyl-5-Nitronaphtalène	4,2 (0,0 - 24,5)	0,1 (0,0 - 1,0)	4,2 (0,0 - 25,4)
2-Nitronaphtalène	17,7 (0,0 - 57,1)	0,4 (0,0 - 1,7)	17,5 (0,0 - 57,8)
2-Méthyl-4-Nitronaphtalène	2,9 (0,0 - 12,6)	0,2 (0,0 - 0,6)	3,0 (0,0 - 12,8)
1-Méthyl-4-Nitronaphtalène	8,8 (0,7 - 24,9)	0,3 (0,1 - 1,7)	8,7 (0,1 - 25,4)
1-Méthyl-6-Nitronaphtalène	2,7 (0,1 - 8,0)	0,2 (0,1 - 0,9)	2,7 (0,1 - 8,3)
1,5-Dinitronaphtalène	- <sup>b</sup>	0,7 (0,0 - 4,9)	0,7 (0,0 - 4,9)
2-Nitrobiphényle	0,8 (0,0 - 2,97)	<LD	0,8 (0,0 - 2,9)
3-Nitrobiphényle	17,6 (0,6 - 108,9)	<LD	17,6 (0,6 - 108,9)
3-Nitrodibenzofurane	1,3 (0,2 - 3,6)	3,9 (0,2 - 19,4)	3,1 (0,2 - 19,4)
5-Nitroacénaphène	4,7 (0,1 - 26,3)	4,0 (0,0 - 38,0)	7,5 (0,2 - 64,2)
2-Nitrofluorène	0,3 (0,0 - 1,9)	<LD	0,3 (0,0 - 1,9)
9-Nitroanthracène	22,2 (0,2 - 176,4)	38,7 (0,0 - 429,6)	59,8 (0,2 - 498,5)
9-Nitrophénanthrène	0,4 (0,0 - 1,3)	0,4 (0,0 - 2,8)	0,6 (0,0 - 2,9)
2-Nitrodibenzothiophène	1,0 (0,1 - 1,7)	1,2 (0,0 - 18,7)	1,2 (0,0 - 18,7)
3-Nitrophénanthrène	1,9 (0,1 - 7,7)	1,4 (0,0 - 6,1)	3,0 (0,1 - 11,9)
2-Nitroanthracène	<LD	1,3 (0,1 - 9,6)	1,3 (0,1 - 9,6)
9-Méthyl-10-nitroanthracène	0,6 (0,2 - 1,0)	3,7 (0,0 - 54,5)	3,7 (0,0 - 54,5)
2-Nitrofluoranthène + 3-Nitrofluoranthène	2,6 (0,1 - 8,1)	41,9 (1,2 - 260,0)	42,5 (1,2 - 260,0)
4-Nitropyrene	<LD	0,4 (0,0 - 2,1)	0,3 (0,0 - 2,1)
1-Nitropyrene	<LD	6,8 (0,4 - 45,6)	6,9 (0,4 - 45,6)
2-Nitropyrene	<LD	7,2 (0,4 - 31,3)	7,2 (0,4 - 31,3)
7-Nitrobenz[a]anthracène	<LD	15,4 (0,1 - 80,7)	15,4 (0,1 - 80,7)
6-Nitrochrysène	<LD	0,3 (0,0 - 1,4)	0,2 (0,0 - 1,4)
1,3-Dinitropyrene	<LD	0,3 (0,2 - 1,0)	0,3 (0,2 - 1,0)
1,6-Dinitropyrene	<LD	0,4 (0,1 - 6,0)	0,4 (0,1 - 6,0)
1,8-Dinitropyrene	<LD	0,3 (0,1 - 1,4)	0,3 (0,1 - 1,4)
1-Nitrobenzo[e]pyrène	<LD	0,5 (0,0 - 3,1)	0,5 (0,0 - 3,1)
6-Nitrobenzo[a]pyrène	<LD	0,6 (0,0 - 2,1)	0,6 (0,0 - 2,1)
3-Nitrobenzo[e]pyrène	<LD	2,0 (0,2 - 9,0)	2,0 (0,2 - 9,0)
Σ <sub>32</sub> NHAP	106,4 (0,0 - 365,0)	121,0 (1,9 - 862,2)	223,9 (5,8 - 1227,2)

<sup>a</sup> (moyenne (min – max))

<sup>b</sup> Non quantifié

Les mêmes composés majoritaires que ceux reportés la littérature scientifique ont été observés ici incluant le 1-nitronaphtalène et le 2-nitronaphtalène (Wilson *et al.*, 1995 ; Reisen et Arey, 2005 ; Albinet *et al.*, 2007) le 2-nitrofluoranthène et le 9-nitroanthracène (Feilberg *et al.*, 2001 ; Bamford et Baker, 2003 ; Reisen et Arey, 2005 ; Albinet *et al.*, 2008a ; Wang *et al.*, 2011 ; Zimmermann *et al.*, 2012b ; Barrado *et al.*, 2013b ; Huang *et al.*, 2014 ; Tang *et al.*, 2014). Les concentrations des NHAP observées sur le site des Frênes sont similaires à celles reportées précédemment pour différentes typologies de sites et pays (Zielinska *et al.*, 1989b ; Ciccioli *et al.*, 1996 ; Dimashki *et al.*, 2000 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007 ; Zimmermann *et al.*, 2012 ; Moussaoui *et al.*, 2013). Cependant, pour certains composés, les concentrations mesurées sont significativement plus faibles notamment, pour le 1-méthyl-4-nitronaphtalène et le 1-méthyl-6-nitronaphtalène (Gupta *et al.*, 1996, Redland (USA), urbain, 125 pg.m<sup>-3</sup> en moyenne pour le 1-M4NN et 225 pg.m<sup>-3</sup> en moyenne pour le 1-M6NN).

La dispersion des concentrations individuelles totales des NHAP (phase gazeuse + particulaire) est globalement plus marquée que celle observée pour les OHAP. Ceci est notamment le cas pour le 1-méthyl-6-nitronaphtalène (1-M6NN), le 2-nitroanthracène (2-NA), le 3-nitrobenzo[e]pyrène (3-NBeP), le 2-nitronaphtalène (2-NN), le 7-nitrobenz[a]anthracène (7-NBaA) et le 1-méthyl-4-nitronaphtalène (1-M4NN) (Figure 10). Les sources et processus de formation/dégradation des NHAP sont donc probablement plus variables que ceux des OHAP. Comme pour les OHAP, les valeurs de concentrations extrêmes correspondent aux périodes hivernales (de début ou de fin d'année). Les maximums correspondent aux pics de particules de février-mars et décembre 2013 (Figure 10).



**Figure 10: Boîte de dispersion des concentrations totales (phase gazeuse + particulaire) des NHAP sur le site urbain de Grenoble - Les Frères pour l'année 2013 (pg.m-3). 1er et 3ème quartile (boîte), médiane (barre), moyenne (tiret), étendu de la donnée sans les valeurs aberrantes (« moustaches »), valeurs extrêmes (cercles).**

### 5.3 PARTITION GAZ/PARTICULE DES NHAP ET OHAP

Les partitions gaz/particule moyennes des OHAP (et composés oxygénés) et des NHAP sont présentées sur les Figures 11 et 12.

De façon générale, l'association des NHAP et OHAP avec la phase particulaire est en lien avec leur masse molaire. Ainsi, les OHAP ayant une masse moléculaire  $> 180 \text{ g.mol}^{-1}$  sont majoritairement présents en phase gazeuse [ $> 90 \%$ , du phtaldialdéhyde (Pht) à la 9-fluorénone (9-Fluo)] et les OHAP ayant une masse moléculaire  $> 198 \text{ g.mol}^{-1}$  sont majoritairement présents en phase particulaire [ $> 80 \%$ , de l'anhydride 1,8-naphtalique (1,8-NA) à la benz[a]anthracène-7,12-dione (B-7,12-D) avec pour exception 9,10-anthraquinone (9,10-AQ) et 9-phénanthrèncarboxaldéhyde (9-PheCar);  $\approx 50$  et  $70 \%$ ]. Les composés intermédiaires sont partagés entre les deux phases (AceQ et Xan). Les NHAP de masse molaire  $< 211 \text{ g.mol}^{-1}$  sont essentiellement présents en phase gazeuse [ $\approx 90 \%$ , du 1-nitronaphtalène (1-NN) au 2-nitrofluorène (2-Nfla) avec pour exception le 5-nitroacénaphène (5-NAce),  $\approx 50 \%$ ] alors que les composés  $> 225 \text{ g.mol}^{-1}$  sont majoritairement présents en phase particulaire ( $> 80 \%$  du 2-nitro-9-fluorénone (2N9Fluo) au 3-nitrobenzo[e]pyrène (3-NBeP)). Les composés intermédiaires sont partagés entre les deux phases (9-NA, 9- et 3-NPhen).

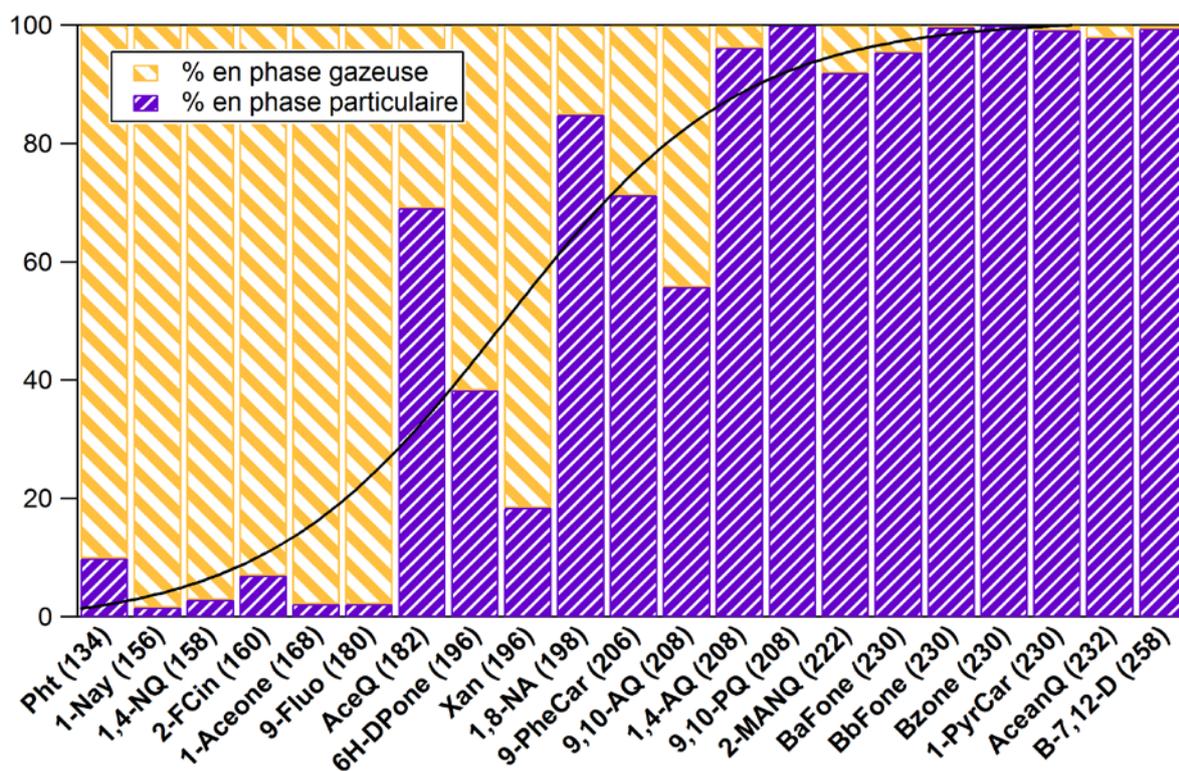
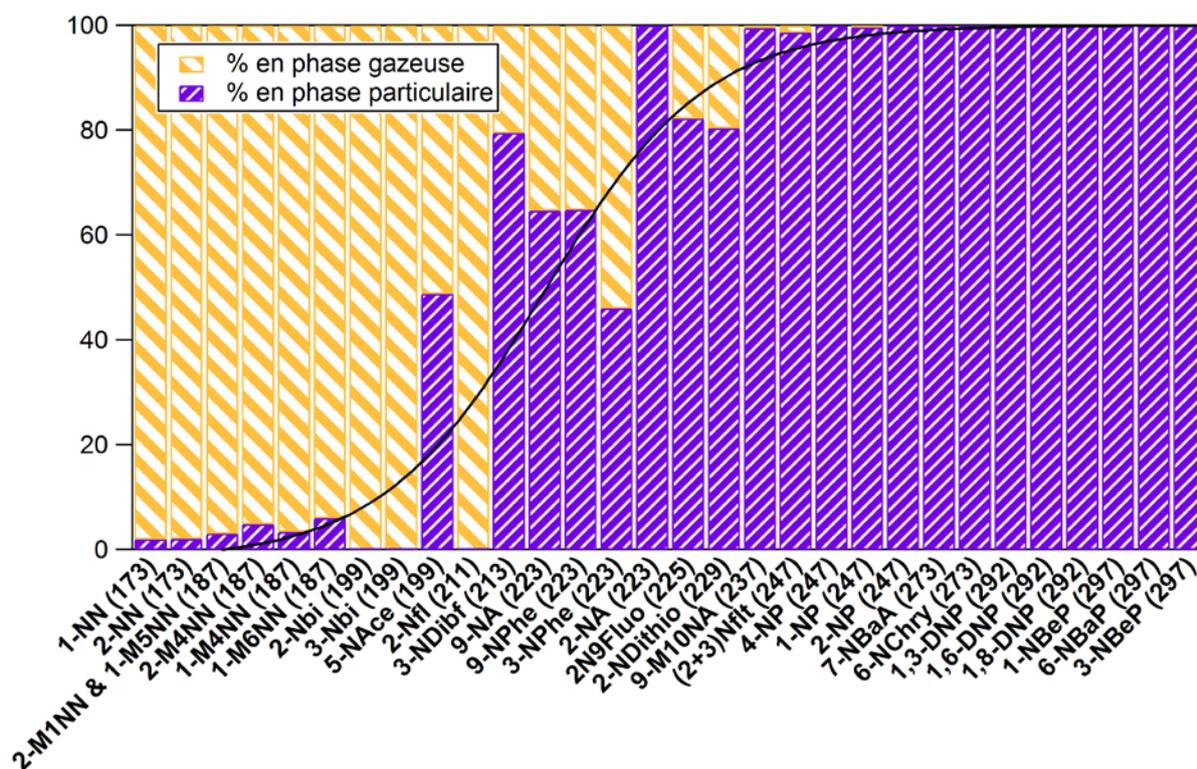


Figure 11: Partition gaz/particule moyenne des OHAP et composés oxygénés classés selon leur masse moléculaire croissante [de  $134 \text{ g.mol}^{-1}$  (Pht) à  $258 \text{ g.mol}^{-1}$  (B-7,12-D)].



**Figure 12: Partition gaz/particule moyenne des NHAP classés selon leur masse moléculaire croissante [de 173 g.mol<sup>-1</sup>(1-NN) à 297 g.mol<sup>-1</sup>(3-NBeP)].**

Les résultats obtenus ici sont en accords avec les résultats disponibles dans la littérature par (Albinet *et al.*, 2008a ; Delgado-Saborit *et al.*, 2013 ; Alam *et al.*, 2014 ; Huang *et al.*, 2014). Ceux-ci sont néanmoins limités car issus de campagne de prélèvement ponctuelles alors que dans cette étude les résultats obtenus permettent de prendre en compte la variabilité complète annuelle du partage entre les 2 phases. Les résultats obtenus ici permettent également d'avoir des informations totalement nouvelles sur des composés pour lesquels la partition gaz/particule n'a jamais été étudiée sur le terrain tels que le acenaphtenone, acenaphtenequinone, phtaldialdéhyde, le 2-formyl-trans-cinnamaldéhyde, le xanthone, la 6H-dibenzo[b,d]pyrène-6-one, l'anhydride 1,8 naphthalique, le 2-nitro-9-fluorénone, le 2-méthyl-4-nitronaphtalène, le 1-méthyl-4-nitronaphtalène, le 1-méthyl-6-nitronaphtalène et le 9-méthyl-10-nitroanthracène.

Ainsi, les résultats montrent que comme pour les HAP, le partage des OHAP et NHAP entre la phase gazeuse et la phase particulaire est en lien avec leur masse moléculaire et leur pression de vapeur saturante. Ce partage est aussi en lien avec les conditions climatiques puisque que la pression de vapeur saturante est fonction de la température ambiante. En été, l'équilibre est donc déplacé vers la phase gazeuse alors qu'en hiver il est déplacé vers la phase particulaire. Ceci concerne essentiellement les composés semi-volatils. Dans cette étude, ceci concerne les composés de masse moléculaire comprise entre 182 et 225 g.mol<sup>-1</sup>.

## 5.4 EVALUATION DU RISQUE CANCERIGENE

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.

$$C_{TEQ} = \left[ \sum_i [HAP](i) * FET(i) + \sum_i [OHAP](i) * FET(i) + \sum_i [NHAP](i) * FET(i) \right]$$

L'excès de risque individuel (ERI) lié à l'inhalation du mélange est alors calculé en multipliant la concentration équivalente par l'excès de risque unitaire (ERU) établi pour le B[a]P, et par le ratio entre la durée d'exposition et la durée de la vie. L'ERI correspond à la probabilité supplémentaire d'un individu exposé de développer un cancer par rapport à un individu non exposé. Selon une hypothèse simplificatrice majorante, le ratio  $\frac{T_{expo}}{T_m}$  est pris égal à 1, c'est-à-dire qu'une exposition continue pendant la vie entière est considérée.

$$ERI = C_{TEQ} \times ERU(B[a]P) \times \frac{T_{expo}}{T_m}$$

Avec ERI= excès de risque individuel par inhalation

ERU= excès de risque unitaire par inhalation en prenant le B[a]P comme référence

$\frac{T_{expo}}{T_m}$  = ratio de la durée d'exposition sur la durée de la vie (= 1 par simplification majorante).

L'INERIS recommande la valeur d'excès de risque unitaire du B[a]P établi par l'OEHHA à  $1,1.10^{-6} [\text{ng.m}^{-3}]^{-1}$  (OEHHA, 2011). Pour le naphthalène, la valeur de l'ERU disponible dans la littérature (=  $5,6.10^{-9} [\text{ng.m}^{-3}]^{-1}$ ; ANSES, 2013) est directement prise en compte pour réaliser ce calcul plutôt que d'utiliser son FET.

Le nombre de facteurs d'équivalence toxique (FET) disponible dans la littérature est relativement complet en ce qui concerne les HAP mais reste limité pour les NHAP (10 FET disponibles) et encore plus pour OHAP (1 seul FET disponible). De plus, pour ces composés nitrés et oxygénés, les données disponibles restent relativement anciennes et certainement sous évaluées compte tenu de la réévaluation récente du potentiel cancérigène de ces composés par l'IARC (IARC, 2012 ; IARC, 2013). Les valeurs des FET utilisés dans cette étude sont présentées dans le Tableau 10.

**Tableau 10: Facteurs d'équivalence toxiques (FET) disponibles dans la littérature pour les HAP, NHAP et OHAP et utilisés dans cette étude**

Composés	FET	Références
<b>HAP</b>		
Naphtalène	0,05 <sup>a</sup>	ANSES, 2013
1-Méthylnaphtalène	0,0025	Durant <i>et al.</i> , 1996
2-Méthylnaphtalène	0,001	Nisbet et LaGoy, 1992
Acénaphylène	0,001	Nisbet et LaGoy, 1992
Acénaphène	0,001	Nisbet et LaGoy, 1992
Fluorène	0,001	Doornaert et Pichard, 2006
Phénanthrène	0,001	Doornaert et Pichard, 2006
Anthracène	0,01	Doornaert et Pichard, 2006
Fluoranthène	0,001	Doornaert et Pichard, 2006
Pyrène	0,001	Hester et Harrison, 1998
Benzo[a]anthracène	0,1	Doornaert et Pichard, 2006
Chrysène	0,01	Doornaert et 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	Hester et Harrison, 1998
Benzo[a]pyrène	1	OEHHA, 2011
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	0,1	Doornaert et Pichard, 2006
Dibenzo[a,h]anthracène	1	Doornaert et Pichard, 2006
Benzo[g,h,i]perylène	0,01	Doornaert et Pichard, 2006
Coronène	0,001	Doornaert et Pichard, 2006
<b>OHAP</b>		
9,10-Anthraquinone	0,018	Durant <i>et al.</i> , 1996
<b>NHAP</b>		
5-Nitroacénaphthène	0,01	OEHHA, 2011
2-Nitrofluorène	0,01	OEHHA, 2011
9-Nitroanthracène	0,0032	Durant <i>et al.</i> , 1996
2-Nitrofluoranthène	0,05	Durant <i>et al.</i> , 1996
1-Nitropyrène	0,1	OEHHA, 2011
4-Nitropyrène	0,1	OEHHA, 2011
6-Nitrochrysène	10	OEHHA, 2011
1,3-Dinitropyrène	0,031	Durant <i>et al.</i> , 1996
1,6-Dinitropyrène	10	OEHHA, 2011
1,8-Dinitropyrène	1	OEHHA, 2011

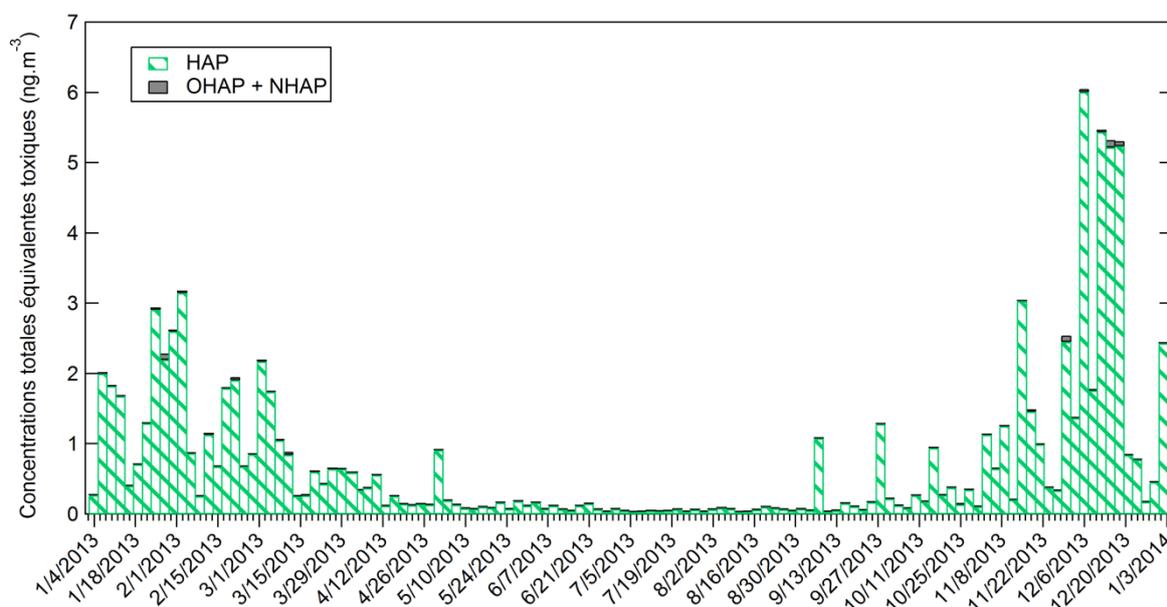
<sup>a</sup> TEF déduit du rapport  $ERU_{\text{Naphtalène}}/ERU_{\text{B[a]P}}$  (données des ERU disponibles pour ces seuls deux composés).

La Figure 13 présente les valeurs de concentrations en équivalence toxique pour le mélange d'HAP, NHAP et OHAP obtenu sur l'année 2013. La concentration équivalente est la plus élevée pendant les périodes où les concentrations des HAP, NHAP et OHAP sont les plus importantes donc en période hivernale. Elle est, en moyenne, 8 fois plus élevée en période hivernale ( $1,4 \text{ ng.m}^{-3}$ ) qu'en période estivale ( $0,16 \text{ ng.m}^{-3}$ ). En moyenne, sur l'année 2013, la concentration équivalente pour le mélange des HAP et de leurs dérivés est de  $0,8 \text{ ng.m}^{-3}$  (donc  $0,4 \text{ ng.m}^{-3}$  de plus que la concentration moyenne annuelle en B[a]P observée, voir section V.1.1). Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles déterminées dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix par Albinet *et al.*, 2008a. La valeur obtenue reste tout de même largement plus faible que celles déterminées en Chine par Huang *et al.*, 2013 ( $10 \text{ ng.m}^{-3}$ ) et Bandowe *et al.*, 2014 ( $17 \text{ ng.m}^{-3}$ ).

Si l'on considère une exposition pendant la vie entière aux concentrations moyennes mesurées sur l'année 2013, l'excès de risque individuel associé à l'inhalation des HAP et de leurs dérivés est de  $8,4 \cdot 10^{-7}$  et représente environ 10 % du seuil d'acceptation maximum ( $= 10^{-5}$ ) alors que les HAP et leurs dérivés ne représentent, par exemple, qu'une infime partie des PM (de l'ordre de 1 ‰ en masse).

Si les HAP (21 composés) représentent la plus grande part du risque cancérigène, il est intéressant de noter que leurs dérivés représentent en moyenne sur l'année 4 % du risque cancérigène total et peut monter jusqu'à 24 % (le 4 juillet 2013) alors que le nombre de composés pris en compte est moitié moins important (10 NHAP et 1 seul OHAP) et que les concentrations des NHAP sont environ 100 fois plus faibles. De plus, la majeure partie du risque induit par les OHAP et NHAP provient de composés présents en phase particulaire (65 %). Notons enfin, qu'au moment du pic de particules de décembre 2013, la concentration équivalente en B[a]P due aux OHAP et NHAP est maximale.

L'ensemble de ces résultats montre l'importance de l'étude des NHAP et OHAP dans l'air ambiant. Ils montrent aussi que l'étude des propriétés toxiques de ces composés est largement requise car le nombre de données disponibles est faible et ceux-ci peuvent avoir un impact significatif sur la santé. Enfin, il convient de noter que l'évaluation de risque présentée ici est certainement minimisée car seul l'aspect cancérigène des HAP et de leurs dérivés est pris en compte et donc, que l'aspect mutagène n'est pas considéré alors que les OHAP et NHAP sont des composés mutagènes bien plus puissants que leurs HAP parents.



**Figure 13: Evolution temporelle de la concentration en équivalence toxique (référence B[a]P, en ng.m-3) calculée à partir des concentrations journalières de 21 HAP, 1 OHAP et 10 NHAP.**

## 5.5 FORMATION SECONDAIRE DES NHAP : ETUDE DU RAPPORT 2-NFLT/1-NP

Afin d'apprécier l'origine primaire ou secondaire des dérivés nitrés des HAP, le rapport 2NFlt/1NP est généralement utilisé (Ciccioli *et al.*, 1996 ; Marino *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007, 2008a ; Ringuet *et al.*, 2012b, c ; Bandowe *et al.*, 2014 ; ; Huang *et al.*, 2014 ; Wang *et al.*, 2014). Le 2-nitrofluoranthène est un composé uniquement formé dans l'atmosphère par réaction du fluoranthène en phase gazeuse avec NO<sub>2</sub> initiée par le radical OH (Arey *et al.*, 1986) le jour ou par et le radical nitrate (NO<sub>3</sub>) la nuit (Atkinson *et al.*, 1990). Il est alors considéré comme un « traceur » de la formation des NHAP 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 (Paputa-Peck *et al.*, 1983 ; Atkinson *et al.*, 1990 ; Hayakawa *et al.*, 2000). Il est donc un « traceur » de l'émission primaire NHAP dans l'atmosphère. Il est également intéressant de noter que la réactivité du pyrene dans l'atmosphère par des processus de chimie hétérogène gaz/particule a été étudié et a montré la formation du 1-nitropyrene (Carrara *et al.*, 2010 ; Miet *et al.*, 2009b ; Zhang *et al.*, 2011 ; Liu *et al.*, 2012 ; Wang *et al.*, 1999 ; Ringuet *et al.*, 2012a). Cependant, dans l'atmosphère, la formation du 1-nitropyrene à travers ces processus peut être considérée comme négligeable en comparaison avec les émissions primaires. 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-NFlt/1-NP supérieur à 5 indique une origine secondaire prédominante des NHAP alors qu'un rapport inférieur à 5 met en avant leur origine primaire.

Dans ce travail, la séparation du 2- et 3-nitrofluoranthène n'a pas pu être réalisée car la phase de la colonne chromatographique utilisée pour l'analyse des NHAP ne permet pas leur séparation. Néanmoins, certaines études ont montré que dans l'atmosphère le 3-nitrofluoranthène est largement moins abondant que le 2-nitrofluoranthène [Bamford et Baker, 2003 (1 %) ; Zielinska *et al.*, 1989b (10 %)] et ainsi que ce rapport peut être utilisé mais avec quelques précautions.

L'évolution du rapport (2+3)-Nfl/1-NPyr pendant l'année 2013, sur le site urbain des Frênes est présentée sur la Figure 14. La valeur moyenne de ce rapport était de 5,9 indiquant probablement une prédominance des processus de formation secondaire des NHAP sur ce site. Il est intéressant de noter que l'origine secondaire des NHAP semble plus importante en période froide et d'autant plus marquée en fin d'hiver et début du printemps. Ce résultat est étonnant et semble caractéristique de ce site d'étude car les études précédentes ont reporté une prédominance des processus secondaires de formation des NHAP en été et une origine primaire marquée des NHAP en hiver (Dimashki *et al.*, 2000 ; Bamford et Baker, 2003 ; Albinet *et al.*, 2007, 2008 ; Ringuet *et al.*, 2012b, c).

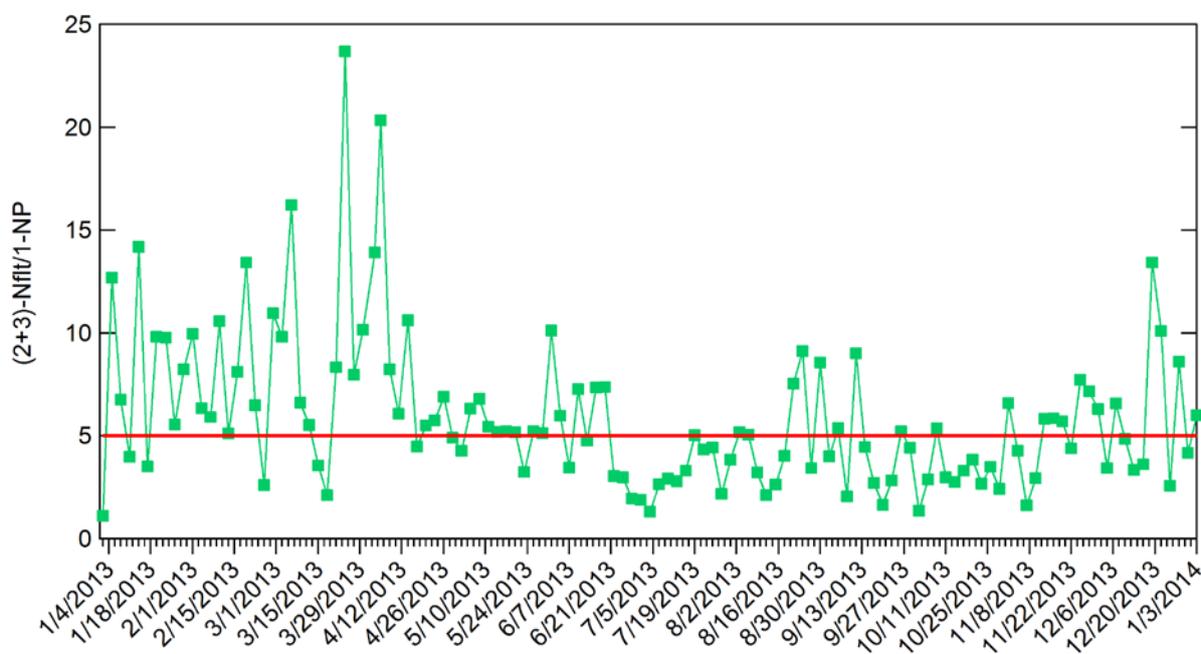
L'origine secondaire des NHAP peut aussi bien être en lien avec du transport longue distance et donc de phénomènes de transport de masse d'air « vieillie » vers Grenoble (printemps, été) mais également avec des processus locaux avec par exemple, dans le cas des périodes froides, une accumulation des polluants due aux phénomènes d'inversion et donc une favorisation des réactions chimiques induisant formation secondaire des NHAP. Ce dernier phénomène semble prépondérant en hiver et au début du printemps à Grenoble et caractéristique compte tenu de la géomorphologie de la ville entourée de montagnes et sujette à la formation fréquente de couches d'inversion.

Il est intéressant de noter qu'au moment du pic de particules de février-mars 2013, les ratios (2+3)-Nfl/1-NPyr sont très importants et largement supérieurs à 5. Ces pics de particules, qui reviennent régulièrement chaque année en cette période sur une grande partie de la France du Nord Ouest jusqu'à une moitié Est, sont en grande partie explicités par la formation secondaire de nitrate d'ammonium et une forte contribution à la masse des PM ( $\geq 50$  %) (Favez *et al.*, 2014) (Annexe 3). La formation importante  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , indique que pendant cette période les conditions atmosphériques et notamment photo-oxydantes étaient donc favorables à la formation de composés secondaires. De plus, les émissions primaires de HAP dues au chauffage résidentiel, avec une forte proportion de la combustion de bois à Grenoble, sont encore très importantes en fin d'hiver et début de printemps.

L'ensemble de ces conditions, avec en plus une dispersion limitée des polluants (couches d'inversions), sont donc idéales pour la formation secondaire de composés tels que les NHAP et OHAP et pour probablement la formation d'AOS issus de la photo-oxydation des HAP (Chan *et al.*, 2009 ; Shakya *et al.* 2010 ; Zhang *et al.* 2012).

Enfin, notons qu'au cours de l'épisode de pollution aux particules de décembre 2013, le rapport (2+3)-Nflt/1-NPyr était  $> 5$  indiquant une prédominance secondaire de l'origine des NHAP. Ainsi, l'accumulation des polluants aux cours de cet évènement a probablement favorisé les processus chimiques et la formation secondaire des NHAP et également des OHAP.

Une étude approfondie des résultats obtenus sur les HAP et leurs dérivés en les mettant en lien avec les autres composés caractéristiques de l'aérosol (anions/cations, « traceurs » de combustion de biomasse) et avec les données météorologiques incluant l'étude des rétro-trajectoires des masses d'air, permettra de confirmer les hypothèses émises ci-dessus.



**Figure 14: Evolution temporelle du rapport (2+3)-Nitrofluoranthène/1-Nitropyrene sur le site urbain de Grenoble - Les Frênes pour l'année 2013.**

## 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Lors de cette étude, les concentrations atmosphériques de 23 HAP, 27 OHAP et 32 NHAP ont été mesurées sur le site urbain de Grenoble - Les Frênes pendant l'année 2013. Les mesures ont été réalisées à la fois sur la phase gazeuse et particulaire (PM<sub>10</sub>) tous les 3 jours pendant une année entière.

Les niveaux de concentrations déterminés sont de l'ordre de la dizaine de ng.m<sup>-3</sup> pour les HAP ( $\Sigma_{23}$ HAP) et les OHAP ( $\Sigma_{27}$ OHAP). Les concentrations des NHAP ( $\Sigma_{30}$ NHAP) étaient 50 à 100 fois plus faibles et de l'ordre de la centaine de pg.m<sup>-3</sup>.

L'étude la partition gaz/particule des NHAP et OHAP a montré que les composés les plus lourds sont principalement associés à la phase particulaire (masse moléculaire > 225 g.mol<sup>-1</sup>) alors que les composés les plus légers sont majoritairement présents en phase gazeuse (masse moléculaire < 180 g.mol<sup>-1</sup>).

L'évolution des concentrations totales (phase gazeuse + particulaire) des HAP, OHAP et NHAP au cours de l'année a montré une variabilité saisonnière marquée avec des concentrations plus élevées en période « froide » (de 5 à 7 fois plus élevées selon les composés) par rapport à la période « chaude ». Cette variabilité peut être expliquée par l'augmentation des émissions de ces composés en hiver due aux activités de chauffage. Elle peut également être expliquée par les conditions climatiques avec en hiver une stagnation des polluants entraînant leur accumulation due la formation fréquente de couches d'inversion et en été, une baisse des concentrations de ces composés due à la forte activité photochimique entraînant leur dégradation dans l'atmosphère.

Egalement, dans le cas particulier de Grenoble, en hiver, la stagnation des polluants favorise certainement les processus chimiques entraînant la formation secondaire des OHAP et NHAP. Cette observation a été confirmée par l'étude du rapport 2-NFIt/1-NP qui permet d'apprécier l'origine primaire ou secondaire des NHAP. Il est important de noter que ce résultat semble caractéristique du site de Grenoble – Les Frênes car les études précédentes référencées dans la littérature ont montré que la formation secondaire des NHAP, basée sur l'étude de rapport, est prépondérante en période estivale.

L'évaluation de l'impact des HAP, NHAP et OHAP sur la santé a été réalisée en étudiant l'excès de risque cancérigène induit par leur présence dans l'atmosphère. Si les HAP représentent la plus grande part du risque total cancérigène, les OHAP et NHAP peuvent représenter jusqu'à 24 % de l'excès de risque individuel total (HAP+OHAP+NHAP) alors que le nombre de composés pris en compte dans ce calcul (1 OHAP et 10 NHAP) était 2 fois moindre que celui de HAP (21 HAP) et que les concentrations des NHAP sont environ 100 fois plus faibles que celles des HAP parents. Cependant, l'évaluation de risque présentée ici était certainement minimisée car l'aspect mutagène n'a pas été considéré alors que les OHAP et NHAP sont des composés mutagènes bien plus puissants que leurs HAP parents.

En s'intéressant plus particulièrement au pic de particules de décembre 2013, les résultats ont permis de montrer que cette période correspondait aux concentrations maximales en HAP et OHAP (et très importantes en NHAP) observées sur toute l'année avec notamment des concentrations totales de  $\Sigma_{27}$ OHAP supérieures à celles de  $\Sigma_{23}$ HAP. Au cours de cet événement, l'accumulation des polluants a probablement favorisé les processus chimiques et la formation secondaire de composés tels que les OHAP et les NHAP.

L'impact sanitaire des particules au cours de ce pic a donc été accentué avec une contribution plus importante de ces composés dont la toxicité est probablement plus importante que celles des HAP notamment d'un point de vue mutagène.

Les résultats obtenus ici constituent donc le premier travail d'envergure au niveau français et européen d'étude des NHAP et OHAP dans l'air ambiant. Au niveau international ils n'ont pas d'équivalent tant par la durée et la fréquence des prélèvements (1 an de mesures, 1 jour/3, par le nombre de composés quantifiés (32 NHAP et 27 OHAP) et par le fait que les deux phases, gazeuse et particulaire, ont été investiguées. Les résultats ont permis de mettre en évidence l'importance d'étudier et de mesurer les NHAP et OHAP qui peuvent être présents en quantité non négligeables dans l'atmosphère (du même ordre de grandeur que les HAP pour les OHAP). Ceux-ci ont un impact sanitaire certain même pour les composés présents à de très faibles concentrations atmosphériques (NHAP). Le risque associé à la présence de ces composés reste encore sous-évalué par manque de données toxicologiques.

Il conviendrait dans l'avenir de réaliser une étude similaire sur un site d'intérêt en termes d'exposition aux HAP ([B[a]P moyenne annuelle > à la valeur cible de  $1 \text{ ng.m}^{-3}$ ) afin d'évaluer de la même manière l'importance de leurs dérivés nitrés et oxygénés et donc leur impact potentiel sur la population en termes de risques sanitaires. De la même manière, ce type d'étude pourrait être poursuivi sur des sites de typologies différentes (péri-urbaine, rurale, industrielle) afin de faire non seulement un état des lieux des concentrations et des composés majoritaires en lien avec les sources directes influentes mais également afin d'appréhender et d'étudier les processus de formation de ces composés secondaires. Enfin, les résultats obtenus ici ont permis de mettre en évidence que les conditions de fin d'hiver et début du printemps sont les plus propices à la formation secondaire des NHAP (et probablement OHAP). Ces périodes correspondent aux pics de particules de début de printemps généralement explicités par la formation secondaire de nitrate d'ammonium. Ces périodes semblent donc être les plus propices à la formation secondaire d'AOS issus de la photoxydation des HAP et seront donc les périodes cibles à investiguer lors d'études futures sur ces processus qui peuvent contribuer de façon importante aux concentrations en PM dans l'air ambiant (Chan *et al.*, 2009 ; Shakya *et al.* 2010 ; Zhang *et al.* 2012). Il serait déjà intéressant dans une étude future de réaliser une caractérisation chimique approfondie focalisée sur les HAP et leurs dérivés, d'un pic de PM sur différents sites en France correspondant à cette période de fin d'hiver et début printemps. Le cas du pic de particules de mars 2014 serait parfaitement adapté et permettrait d'évaluer l'importance de la formation secondaire des OHAP et NHAP sur d'autres sites que Grenoble et d'apprécier l'évolution du potentiel toxique des PM dû la formation secondaire de ces composés pendant ces périodes de pics de PM.

## 7. REFERENCES

Alam M.S., Delgado-Saborit J.M., Stark C. et Harrison R.M., Investigating PAH relative reactivity using congener profiles, quinone measurements and back trajectories, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2014**, vol. 14, n° 5, p. 2467-2477.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., 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*, **2007**, vol. 384, n° 1-3, p. 280-292.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et 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, *Atmospheric Environment*, **2008a**, vol. 42, n° 1, p. 43-54.

Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et Jaffrezo J.-L., Nitrated and oxygenated derivatives of polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of two French alpine valleys Part 2: Particle size distribution, *Atmospheric Environment*, **2008b**, vol. 42, n° 1, p. 55-64.

Albinet A., Tomaz S. et 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, *Science of the Total Environment*, **2013**, vol. 450-451, p. 31-38.

Albinet A., Nalin F., Tomaz S., Beaumont J. et 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, 2014, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2014**, vol. 406, n° 13, p. 3131-3148.

Allen J.O., Dookeran N.M., 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*, **1997**, vol. 31, n° 7, p. 2064-2070.

ANSES, Valeur toxicologique de référence par inhalation pour le naphthalène, *Avis de l'Anses*, **2013**, Saisine n°2009-SA-0345. <https://www.anses.fr/sites/default/files/documents/CHIM2009sa0345Ra.pdf>.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M., Ramdahl T. et Pitts Jr.J.N., The formation of nitro-PAH from the gas-phase reactions of fluoranthene and pyrene with the OH radical in the presence of NO<sub>x</sub>, *Atmospheric Environment (1967)*, **1986**, vol. 20, n° 12, p. 2339-2345.

Arey J., Zielinska B., Atkinson R. et Aschmann S.M., Nitroarene products from the gas-phase reactions of volatile polycyclic aromatic hydrocarbons with the OH radical and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1989**, vol. 21, n° 9, p. 775-799.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B. et Aschmann S.M., Kinetics and Products of the Gas-Phase Reactions of OH Radicals and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> with Naphthalene and Biphenyl, *Environmental Science and Technology*, **1987**, vol. 21, n° 10, p. 1014-1022.

Atkinson R., Arey J., Zielinska B. et Aschmann S.M., Kinetics and nitro-products of the gas-phase OH and NO<sub>3</sub> radical-initiated reactions of naphthalene-d8, fluoranthene-d10, and pyrene, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1990**, vol. 22, n° 9, p. 999-1014.

Atkinson R. et Arey J., Mechanisms of the Gas-Phase Reactions of Aromatic Hydrocarbons and PAHs with OH and NO<sub>3</sub> Radicals, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2007**, vol. 27, n° 1, p. 15-40.

Bamford H.A. et Baker J.E., Nitro-polycyclic aromatic hydrocarbon concentrations and sources in urban and suburban atmospheres of the Mid-Atlantic region, *Atmospheric Environment*, **2003**, vol. 37, n° 15, p. 2077-2091.

Bandowe B.A.M., Meusel H., Huang R., Ho K., Cao J., Hoffmann T. et Wilcke W., PM<sub>2.5</sub>-bound oxygenated PAHs, nitro-PAHs and parent-PAHs from the atmosphere of a Chinese megacity: Seasonal variation, sources and cancer risk assessment, *Science of The Total Environment*, **2014**, vol. 473-474, p. 77-87.

Barrado A. I., García S., Barrado E. et Pérez R.M., PM<sub>2.5</sub>-bound PAHs and hydroxy-PAHs in atmospheric aerosol samples: Correlations with season and with physical and chemical factors, *Atmospheric Environment*, **2012a**, vol. 49, p. 224-232.

Barrado A.I., Garcia S., Castrillejo Y. et Perez R.M., Hydroxy-PAH levels in atmospheric PM<sub>10</sub> aerosol samples correlated with season, physical factors and chemical indicators of pollution, *Atmospheric Pollution Research*, **2012b**, vol. 3, n° 1, p. 81-87.

Barrado A.I., García S., Castrillejo Y. et Barrado E., Exploratory data analysis of PAH, nitro-PAH and hydroxy-PAH concentrations in atmospheric PM<sub>10</sub>-bound aerosol particles. Correlations with physical and chemical factors, *Atmospheric Environment*, **2013a**, vol. 67, p. 385-393.

Barrado A.I., García S., Sevillano M.L., Rodríguez J.A. et Barrado E., Vapor-phase concentrations of PAHs and their derivatives determined in a large city: Correlations with their atmospheric aerosol concentrations, *Chemosphere*, **2013b**, vol. 93, n° 9, p. 1678-1684, 2013.

Benbrahim-Tallaa L., Baan R.A., Grosse Y., Lauby-Secretan B., El Ghissassi F., Bouvard V., Guha N., Loomis D. et Straif K., Carcinogenicity of diesel-engine and gasoline-engine exhausts and some nitroarenes, *The Lancet Oncology*, **2012**, vol. 13, n° 7, p. 663-664.

Brussol C., Duane M., Carlier P. et Kotzias D., Photo-induced OH reactions of naphthalene and its oxidation products on SiO<sub>2</sub>, *Environmental Science and Pollution Research*, **1999**, vol. 6, n° 3, p. 138-140.

Bunce N.J., Liu L., Zhu J. et Lane D.A., Reaction of Naphthalene and Its Derivatives with Hydroxyl Radicals in the Gas Phase, *Environmental Science and Technology*, **1997**, vol. 31, n° 8, p. 2252-2259.

Carrara M., Wolf J.-C. et Niessner R., Nitro-PAH formation studied by interacting artificially PAH-coated soot aerosol with NO<sub>2</sub> in the temperature range of 295–523 K, *Atmospheric Environment*, **2010**, vol. 44, n° 32, p. 3878-3885.

Carrara M. et Niessner R., Impact of a NO<sub>2</sub>-regenerated diesel particulate filter on PAH and NPAH emissions from an EURO IV heavy duty engine, *Journal of Environmental Monitoring*, **2011**, vol. 13, p. 3373-3379.

Chan A.W.H., Kautzman K.E., Chhabra P.S., Surratt J.D., Chan M.N., Crouse J.D., Kürten A., Wennberg P.O., Flagan R.C. et Seinfeld J.H., Secondary organic aerosol formation from photooxidation of naphthalene and alkylnaphthalenes: Implications for oxidation of intermediate volatility organic compounds (IVOCs), *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2009**, vol. 9, n° 9, p. 3049-3060.

Chung M.Y., Lazaro R.A., Lim D., Jackson J., Lyon J., Rendulic D. et Hasson A.S., Aerosol-borne quinones and reactive oxygen species generation by particulate matter extracts, *Environmental Science and Technology*, **2006**, vol. 40, n° 16, p. 4880-4886.

Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Frattoni M., Zacchei P., Miguel A.H. et de Castro Vasconcellos P., Formation and transport of 2-nitrofluoranthene and 2-nitropyrene of photochemical origin in the troposphere, *Journal of Geophysical Research*, **1996**, vol. 101, n° D14, p. 19567-19581.

CITEPA, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques-HAP, [en ligne], Disponible sur : <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/polluant-organiques-persistants/hydrocarbures-aromatiques-polycycliques> (consulté le 29.04.14).

Delgado-Saborit J.M., Alam M.S., Godri Pollitt K.J., Stark C. et Harrison R.M., Analysis of atmospheric concentrations of quinones and polycyclic aromatic hydrocarbons in vapour and particulate phases, *Atmospheric Environment*, **2013**, vol. 77, p. 974-982.

Del Rosario Sienna M., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air particulate matter, *Atmospheric Environment*, **2006**, vol. 40, n° 13, p. 2374-2384.

Desert Research Institute SOP, Analysis of semi-volatile organic compounds by GC-MS, **2008**.

Di Filippo P., Riccardi C., Pomata D. et Buiarelli F., Concentrations of PAHs, and nitro- and methyl-derivatives associated with a size-segregated urban aerosol, *Atmospheric Environment*, **2010**, vol. 44, n° 23, p. 2742-2749.

Dimashki M., Harrad S. et Harrison R.M., Measurements of nitro-PAH in the atmospheres of two cities, *Atmospheric Environment*, **2000**, vol. 34, n° 15, p. 2459-2469.

Doornaert B. et 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), **2006**, [en ligne], Disponible sur : [http://www.ineris.fr/centredoc/HAP\\_4.pdf](http://www.ineris.fr/centredoc/HAP_4.pdf) (consulté le 29.04.14).

Durant J.L., Busby Jr.W.F., Lafleur A.L., Penman 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*, **1996**, vol. 371, n° 3-4, p. 123-157.

Durant J.L., Lafleur A.L., Plummer E.F., Taghizadeh K., Busby Jr.W.F. et Thilly W.G., Human lymphoblast mutagens in urban airborne particles, *Environmental Science and Technology*, **1998**, vol. 32, n° 13, p. 1894-1906.

El Haddad I., D'Anna B., Temime-Roussel B., Nicolas M., Boreave A., Favez O., Voisin D., Sciare J., George C., Jaffrezo J.-L., Wortham H. et Marchand N., Towards a better understanding of the origins, chemical composition and aging of oxygenated organic aerosols: Case study of a Mediterranean industrialized environment, Marseille, Atmospheric Chemistry and Physics, **2013**, vol. 13, n° 15, p. 7875-7894.

Elovaara E., Mikkola J., Mäkelä M., Paldanius B. et Priha E., Assessment of soil remediation workers' exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH): Biomonitoring of naphthols, phenanthrols, and 1-hydroxypyrene in urine, *Toxicology Letters*, **2006**, vol. 162, n° 2-3 SPEC. ISS., p. 158-163.

Environmental Health Criteria (EHC) 229, Selected nitro- and nitro-oxy-polycyclic aromatic hydrocarbons, WHO Library, **2003**.

Enya T., Suzuki H., Watanabe T., Hirayama T. et Hisamatsu Y., 3-Nitrobenzanthrone, a powerful bacterial mutagen and suspected human carcinogen found in diesel exhaust and airborne particulates, *Environmental Science and Technology*, **1997**, vol. 31, n° 10, p. 2772-2776.

European Committee for Standardization (CEN), EN 14902: 2005- Air Quality - Standard method for the measurement of Pb, Cd, As and Ni in the PM<sub>10</sub> fraction of suspended particulate matter, CEN, Brussels (Belgium), **2005**.

European Committee for Standardization (CEN), EN 15549:2008 - Air Quality - Standard method for the measurement of the concentration of benzo[a]pyrene in air, CEN, Brussels (Belgium), **2008**.

European Committee for Standardization (CEN), TR 16243: 2011-Ambient air quality-Guide for the measurement of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) deposited on filters, CEN, Brussels (Belgium), **2011**.

European Committee for Standardization (CEN), TR 16269: 2011- Ambient air quality-Guide for the measurement of anions and cations in PM<sub>2,5</sub>, CEN, Brussels (Belgium), **2011**.

European Committee for Standardization (CEN), TS-16645: 2014- Air ambient – Méthode pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indeno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène, CEN, Brussels (Belgium), **2014**.

European Official Journal, Directive 2004/107/EC 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): L23:3–16.

Fan Z., Kamens R.M., Jianxin H.U., Zhang J. et Mcdow S., Photostability of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons on combustion soot particles in sunlight, *Environmental Science and Technology*, **1996**, vol. 30, n° 4, p. 1358-1364.

Favez O., El Haddad I., Piot C., Boréave A., Abidi E., Marchand N., Jaffrezo J.-L., Besombes J.-L., Personnaz M.-B., Sciare J., Wortham H., George C. et D'Anna B., Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France), Atmospheric Chemistry and Physics, **2010**, vol. 10, n° 12, p. 5295-5314.

Favez O., Leoz E., Alsac N., Meleux F., Bessagnet B. and Rouil L., 2014. Prévion et caractérisation des épisodes: outils et performances. Séminaire LCSQA : épisodes de pollution et mesures d'urgence. Paris, Mai 2014.

Feilberg A., Kamens R.M., Strommen M.R. et Nielsen T., Photochemistry and partitioning of semivolatile nitro-PAH in the atmosphere, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **1999**, vol. 14, n° 1-4, p. 151-160.

Feilberg A., Poulsen M.W.B., Nielsen T. et Skov H., Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark, *Atmospheric Environment*, **2001**, vol. 35, n° 2, p. 353-366.

Grainger J., Huang W., Patterson Jr.D.G., Turner W.E., Pirkle J., Caudill S.P., Wang R.Y., Needham L.L. et Sampson E.J., Reference range levels of polycyclic aromatic hydrocarbons in the US population by measurement of urinary monohydroxy metabolites, *Environmental Research*, **2006**, vol. 100, n° 3, p. 394-423.

Gupta P., Harger W.P. et Arey J., The contribution of nitro- and methylnitronaphthalenes to the vapor-phase mutagenicity of ambient air samples, *Atmospheric Environment*, **1996**, vol. 30, n° 18, p. 3157-3166.

Havey C.D., McCormick R.L., Hayes R.R., Dane A.J. et Voorhees K.J., Analysis of Nitro-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Conventional Diesel and Fischer-Tropsch Diesel Fuel Emissions Using Electron Monochromator-Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, **2006**, vol. 78, n° 14, p. 4894-4900.

Hayakawa K., Murahashi T., Akutsu K., Kanda T., Tang N., Kakimoto H., Toriba A. et Kizu R., Comparison of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne and Automobile Exhaust Particulates, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2000**, vol. 20, n° 1-4, p. 179-190.

Hester R.E. et Harrison R.M., Air pollution and health, *Royal Society of chemistry*, **1998**, vol. 10, p. 53.

Huang B., Liu M., Bi X., Chaemfa C., Ren Z., Wang X., Sheng G. et Fu J., Phase distribution, sources and risk assessment of PAHs, NPAHs and OPAHs in a rural site of Pearl River Delta region, China, *Atmospheric Pollution Research*, **2014**, vol. 5, n° 2, p. 210-218.

IARC, Some chemical present in industrial and consumer products, food and drinking-water, **2012**, vol. 101.

IARC, Diesel and gasoline engine exhausts and some nitroarenes, **2013**, vol. 105.

Jariyasopit N., McIntosh M., Zimmermann K., Arey J., Atkinson R., Cheong P.H.-Y., Carter R.G., Yu T.-W., Dashwood R.H. et Massey Simonich S.L., Novel nitro-PAH formation from heterogeneous reactions of PAHs with NO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, and OH radicals: Prediction, laboratory studies, and mutagenicity, *Environmental Science and Technology*, **2014**, vol. 48, n° 1, p. 412-419.

Kawanaka Y., Matsumoto E., Wang N., Yun S.-J. et Sakamoto K., Contribution of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons to the mutagenicity of ultrafine particles in the roadside atmosphere, *Atmospheric Environment*, **2008**, vol. 42, n° 32, p. 7423-7428.

Keyte I.J., Harrison R.M. et Lammel G., Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review, *Chemical Society Reviews*, **2013**, vol. 42, n° 24, p. 9333-9391.

Kwamena N.-O.A. et Abbatt J.P.D., Heterogeneous nitration reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons and n-hexane soot by exposure to NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *Atmospheric Environment*, **2008**, vol. 42, n° 35, p. 8309-8314.

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*, **1994**, vol. 28, n° 3, p. 521-527.

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, NO<sub>3</sub> radicals, and O<sub>3</sub>, *International Journal of Chemical Kinetics*, **1997**, vol. 29, n° 4, p. 299-309.

Landvik N.E., Gorria M., Arlt V.M., Asare N., Solhaug A., Lagadic-Gossmann D. et Holme J.A., Effects of nitrated-polycyclic aromatic hydrocarbons and diesel exhaust particle extracts on cell signalling related to apoptosis: Possible implications for their mutagenic and carcinogenic effects, *Toxicology*, **2007**, vol. 231, n° 2-3, p. 159-174.

Lane D.A. et Tang H., Photochemical Degradation of Polycyclic Aromatic Compounds. I. Naphthalene, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **1995**, vol. 5, n° 1-4, p. 131-138.

Lee J.Y. et Lane D.A., Unique products from the reaction of naphthalene with the hydroxyl radical, *Atmospheric environment*, **2009**, vol. 43, n° 32, p. 4886-4893.

Lee J.Y. et Lane D.A., Formation of oxidized products from the reaction of gaseous phenanthrene with the OH radical in a reaction chamber, *Atmospheric Environment*, **2010**, vol. 44, n° 20, p. 2469-2477.

Lee J.Y., Lane D.A., Heo J.B., Yi S.-M. et Kim Y.P., Quantification and seasonal pattern of atmospheric reaction products of gas phase PAHs in PM<sub>2.5</sub>, *Atmospheric Environment*, **2012**, vol. 55, p. 17-25.

Leoz-Garziandia E., Verlhac S. et Lalere B., Essai de comparaison interlaboratoire sur les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) - Rapport intermédiaire (French language), LCSQA/ INERIS/ LNE, 2010, [en ligne], Disponible sur : <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris-lne/essai-comparaison-interlaboratoires-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques->

Letzel T., Rosenberg E., Wissiack R., Grasserbauer M. et Niessner R., Separation and identification of polar degradation products of benzo[a]pyrene with ozone by atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry after optimized column chromatographic clean-up, *Journal of Chromatography A*, **1999**, vol. 855, n° 2, p. 501-514.

Lintelmann J., Fischer K., Karg E. et Schröppel A., Determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosol samples by high-performance liquid chromatography and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **2005**, vol. 381, n° 2, p. 508-519.

Liu C., Zhang P., Yang B., Wang Y. et Shu J., Kinetic Studies of Heterogeneous Reactions of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Aerosols with NO<sub>3</sub> Radicals, *Environmental Science and Technology*, **2012**, vol. 46, n° 14, p. 7575-7580.

Liu Y., Sklorz M., Schnelle-Kreis J., Orasche J., Ferge T., Kettrup A. et Zimmermann R., Oxidant denuder sampling for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons and their oxygenated derivatives in ambient aerosol: Evaluation of sampling artefact, *Chemosphere*, **2006**, vol. 62, n° 11, p. 1889-1898.

Lundstedt S., White P.A., Lemieux C.L., Lynes K.D., Lambert I.B., Öberg L., Haglund P. et Tysklind M., Sources, fate, and toxic hazards of oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at PAH-contaminated sites, *Ambio*, **2007**, vol. 36, n° 6, p. 475-485.

Ma J., Liu Y. et He H., Heterogeneous reactions between NO<sub>2</sub> and anthracene adsorbed on SiO<sub>2</sub> and MgO, *Atmospheric Environment*, **2011**, vol. 45, n° 4, p. 917-924.

Marino F., Cecinato A. et Siskos P.A., Nitro-PAH in ambient particulate matter in the atmosphere of Athens, *Chemosphere*, **2000**, vol. 40, n° 5, p. 533-537.

Martellini T., Giannoni M., Lepri L., Katsoyiannis A. et Cincinelli A., One year intensive PM<sub>2.5</sub> bound polycyclic aromatic hydrocarbons monitoring in the area of Tuscany, Italy. Concentrations, source understanding and implications, *Environmental Pollution*, **2012**, vol. 164, p. 252-258.

Miet K., Le Menach K., Flaud P.M., Budzinski H. et Villenave E., Heterogeneous reactions of ozone with pyrene, 1-hydroxypyrene and 1-nitropyrene adsorbed on particles, *Atmospheric Environment*, **2009a**, vol. 43, n° 24, p. 3699-3707.

Miet K., Le Menach K., Flaud P.-M., Budzinski H. et Villenave E., Heterogeneous reactivity of pyrene and 1-nitropyrene with NO<sub>2</sub>: Kinetics, product yields and mechanism, *Atmospheric Environment*, **2009b**, vol. 43, n° 4, p. 837-843.

Moussaoui Y., Balducci C., Cecinato A. et Meklati B.Y., Atmospheric particulate organic matter at urban and forest sites of Northern Algeria, *Urban Climate*, **2013**, vol. 4, p. 85-101.

Nisbet I.C.T. et LaGoy P.K., Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **1992**, vol. 16, n° 3, p. 290-300.

OEHAA, Chemical-specific summaries of the information used to derive unit risk and cancer potency values, Appendix B, **2011**, [en ligne], Disponible sur : [http://www.oehha.ca.gov/air/hot\\_spots/tsd052909.html](http://www.oehha.ca.gov/air/hot_spots/tsd052909.html) (consulté le 27.05.14).

Øvrevik J., Arlt V.M., Øya E., Nagy E., Møllerup S., Phillips D.H., Låg M. et Holme J.A., Differential effects of nitro-PAHs and amino-PAHs on cytokine and chemokine responses in human bronchial epithelial BEAS-2B cells, *Toxicology and Applied Pharmacology*, **2010**, vol. 242, n° 3, p. 270-280.

Paputa-Peck M.C., Marano R.S., Schuetzle D., Riley T.L., Hampton C.V., Prater T.J., Skewes L.M., Jensen T.E., Ruehle P.H., Bosch L.C. et Duncan W.P., Determination of nitrated polynuclear aromatic hydrocarbons in particulate extracts by capillary column gas chromatography with nitrogen selective detection, *Analytical Chemistry*, **1983**, vol. 55, n° 12, p. 1946-1954.

Pedersen D.U., Durant J.L., Penman B.W., Crespi C.L., Hemond H.F., Lafleur A.L. et Cass G.R., Human-Cell Mutagens in Respirable Airborne Particles in the Northeastern United States. 1. Mutagenicity of Fractionated Samples, *Environmental Science and Technology*, **2004**, vol. 38, n° 3, p. 682-689.

Pedersen D.U., Durant J.L., Taghizadeh K., Hemond H.F., Lafleur A.L. et Cass G.R., Human cell mutagens in respirable airborne particles from the northeastern United States. 2. Quantification of mutagens and other organic compounds, *Environmental Science and Technology*, **2005**, vol. 39, n° 24, p. 9547-9560.

Perraudin E., Budzinski H. et Villenave E., Kinetic study of the reactions of NO<sub>2</sub> with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, *Atmospheric Environment*, **2005**, vol. 39, n° 35, p. 6557-6567.

Pham C.T., Kameda T., Toriba A. et Hayakawa K., Polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons in particulates emitted by motorcycles, *Environmental Pollution*, **2013**, vol. 183, p. 175-183.

Pitts J.N., Atkinson R., Sweetman J.A. et Zielinska B., The gas-phase reaction of naphthalene with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to form nitronaphthalenes, *Atmospheric Environment (1967)*, **1985a**, vol. 19, n° 5, p. 701-705.

Pitts J.N., Sweetman J.A., Zielinska B., Atkinson R., Winer A.M. et Harger W.P., Formation of nitroarenes from the reaction of polycyclic aromatic hydrocarbons with dinitrogen pentoxide, *Environmental Science and Technology*, **1985b**, vol. 19, n° 11, p. 1115-1121.

Ravindra K., Sokhi R. et Van Grieken R., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*, **2008**, vol. 42, n° 13, p. 2895-2921.

Reisen F. et Arey J., Reactions of Hydroxyl Radicals and Ozone with Acenaphthene and Acenaphthylene, *Environmental Science and Technology*, **2002**, vol. 36, n° 20, p. 4302-4311.

Reisen F. et Arey J., Atmospheric reactions influence seasonal PAH and nitro-PAH concentrations in the Los Angeles basin, *Environmental Science and Technology*, **2005**, vol. 39, n° 1, p. 64-73.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et Villenave E., Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants, *Atmospheric Environment*, **2012a**, vol. 61, p. 15-22.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H. et 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), *Science of The Total Environment*, **2012b**, vol. 437, p. 297-305.

Ringuet J., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. et 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), *Atmospheric Chemistry and Physics*, **2012c**, vol. 12, n° 18, p. 8877-8887.

Rosenkranz H.S. et Mermelstein R., The genotoxicity, metabolism and carcinogenicity of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis Reviews*, **1985**, vol. 3, n° 2, p. 221-272.

Sasaki J., Aschmann S.M., Kwok E.S.C., Atkinson R. et Arey J., Products of the Gas-Phase OH and NO<sub>3</sub> Radical-Initiated Reactions of Naphthalene, *Environmental Science and Technology*, **1997**, vol. 31, n° 11, p. 3173-3179.

Sauret-Szczepanski N. et Lane D.A., Smog chamber study of acenaphthene: Gas/particle partition measurements of the products formed by reaction with the OH radical, *Polycyclic Aromatic Compounds*, **2004**, vol. 24, n° 3, p. 161-172, 2004.

Schnelle-Kreis J., Sklorz M., Peters A., Cyrys J. et Zimmermann R., Analysis of particle-associated semi-volatile aromatic and aliphatic hydrocarbons in urban particulate matter on a daily basis, *Atmospheric Environment*, **2005**, vol. 39, n° 40, p. 7702-7714.

Simoneit B.R.T., Bi X., Oros D.R., Medeiros P.M., Sheng G. et Fu J., Phenols and hydroxy-PAHs (Arylphenols) as tracers for coal smoke particulate matter: Source tests and ambient aerosol assessments, *Environmental Science and Technology*, **2007**, vol. 41, n° 21, p. 7294-7302.

Shakya K.M., Griffin R.J., Secondary organic aerosol from photooxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Science and Technology*, **2007**, vol. 44, p. 8134-8139.

Shen G., Tao S., Wei S., Zhang Y., Wang R., Wang B., Li W., Shen H., Huang Y., Chen Y., Chen H., Yang Y., Wang W., Wang X., Liu W. et Simonich S.L.M., Emissions of Parent, Nitro, and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Wood Combustion in Rural China, *Environmental Science and Technology*, **2012a**, vol. 46, n° 15, p. 8123-8130.

Shen G., Wei S., Zhang Y., Wang R., Wang B., Li W., Shen H., Huang Y., Chen Y., Chen H., Wei W. et Tao S., Emission of oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons from biomass pellet burning in a modern burner for cooking in China, *Atmospheric Environment*, **2012b**, vol. 60, p. 234-237.

Taga R., Tang N., Hattori T., Tamura K., Sakai S., Toriba A., Kizu R. et Hayakawa K., Direct-acting mutagenicity of extracts of coal burning-derived particulates and contribution of nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **2005**, vol. 581, n° 1-2, p. 91-95.

Tang N., Sato K., Tokuda T., Tatematsu M., Hama H., Suematsu C., Kameda T., Toriba A. et Hayakawa K., Factors affecting atmospheric 1-, 2-nitropyrenes and 2-nitrofluoranthene in winter at Noto peninsula, a remote background site, Japan, *Chemosphere*, **2014**, vol. 107, p. 324-330.

Teixeira E.C., Garcia K.O., Meincke L. et Leal K.A., Study of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in fine and coarse atmospheric particles, *Atmospheric Research*, **2011**, vol. 101, n° 3, p. 631-639.

Tsapakis M., Lagoudaki E., Stephanou E.G., Kavouras I.G., Koutrakis P., Oyola P. et Von Baer D., The composition and sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in two urban areas of Chile, *Atmospheric Environment*, **2002**, vol. 36, n° 23, p. 3851-3863.

US EPA, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on the Gulf Coastline, 2011 [en ligne], Disponible sur : <http://www.epa.gov/bpspill/pahs.html> (consulté le 29.04.14).

Vione D., Barra S., De Gennaro G., De Rienzo M., Gilardoni S., Perrone M. G. et Pozzoli L., Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere: Monitoring, sources, sinks and fate. II: Sinks and fate, *Annali di Chimica*, **2004**, vol. 94, n° 4, p. 257-268.

Walgraeve C., Demeestere K., Dewulf J., Zimmermann R. et Van Langenhove H., Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence, *Atmospheric Environment*, **2010**, vol. 44, n° 15, p. 1831-1846.

Wang H., Hasegawa K. et Kagaya S., Nitration of pyrene adsorbed on silica particles by nitrogen dioxide under simulated atmospheric conditions, *Chemosphere*, **1999**, vol. 39, n° 11, p. 1923-1936.

Wang L., Atkinson R. et Arey J., Dicarbonyl products of the OH radical-initiated reactions of naphthalene and the C1- and C2-alkylnaphthalenes, *Environmental Science and Technology*, **2007**, vol. 41, n° 8, p. 2803-2810.

Wang L., Atkinson R. et Arey J., Comparison of AlkylNitronaphthalenes Formed in NO<sub>3</sub> and OH Radical-Initiated Chamber Reactions with those Observed in Ambient Air, *Environmental Science and Technology*, **2010**, vol. 44, n° 8, p. 2981-2987.

Wang W., Jariyasopit N., Schrlau J., Jia Y., Tao S., Yu T.-W., Dashwood R.H., Zhang W., Wang X. et Simonich S.L.M., Concentration and Photochemistry of PAHs, NPAHs, and OPAHs and Toxicity of PM<sub>2.5</sub> during the Beijing Olympic Games, *Environmental Science and Technology*, **2011**, vol. 45, n° 16, p. 6887-6895.

Wilson N.K., McCurdy T.R. et Chuang J.C., Concentrations and phase distributions of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*, **1995**, vol. 29, n° 19, p. 2575-2584.

Yang X.-Y., Igarashi K., Tang N., Lin J.-M., Wang W., Kameda T., Toriba A. et Hayakawa K., Indirect- and direct-acting mutagenicity of diesel, coal and wood burning-derived particulates and contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and nitropolycyclic aromatic hydrocarbons, *Mutation Research - Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, **2010**, vol. 695, n° 1-2, p. 29-34.

Yassaa N., Meklati B.Y., Cecinato A. et Marino F., Organic Aerosols in Urban and Waste Landfill of Algiers Metropolitan Area: Occurrence and Sources, *Environmental Science and Technology*, **2001**, vol. 35, n° 2, p. 306-311.

Yu H., Environmental carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons: Photochemistry and phototoxicity, *Journal of Environmental Science and Health - Part C Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, **2002**, vol. 20, n° 2, p. 149-183.

Zhang H., Ying Q., Secondary organic aerosol from polycyclic aromatic hydrocarbons in Southeast Texas. *Atmospheric Environment*, (**2012**), vol. 55, p. 279-287.

Zhang P., Wang Y., Yang B., Liu C. et Shu J., Heterogeneous reactions of particulate benzo[b]fluoranthene and benzo[k]fluoranthene with NO<sub>3</sub> radicals, *Chemosphere*, **2014**, vol. 99, p. 34-40.

Zhang Y., Yang B., Meng J., Gao S., Dong X. et Shu J., Homogeneous and heterogeneous reactions of phenanthrene with ozone, *Atmospheric Environment*, **2010**, vol. 44, n° 5, p. 697-702.

Zhang Y., Yang B., Gan J., Liu C., Shu X. et Shu J., Nitration of particle-associated PAHs and their derivatives (nitro-, oxy-, and hydroxy-PAHs) with NO<sub>3</sub> radicals, *Atmospheric Environment*, **2011**, vol. 45, n° 15, p. 2515-2521.

Zhang Y., Shu J., Zhang Y. et Yang B., Homogeneous and heterogeneous reactions of anthracene with selected atmospheric oxidants, *Journal of Environmental Sciences*, **2013**, vol. 25, n° 9, p. 1817-1823.

Zhou S. et Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, **2013a**, vol. 72, p. 97-104.

Zhou S. et Wenger J.C., Kinetics and products of the gas-phase reactions of acenaphthylene with hydroxyl radicals, nitrate radicals and ozone, *Atmospheric Environment*, **2013b**, vol. 75, p. 103-112.

Zielinska B., Arey J., Atkinson R. et McElroy P.A., Formation of methylnitronaphthalenes from the gas-phase reactions of 1- and 2-methylnaphthalene with hydroxyl radicals and nitrogen oxide (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and their occurrence in ambient air, *Environmental Science and Technology*, **1989a**, vol. 23, n° 6, p. 723-729.

Zielinska B., Arey J., Atkinson R. et Winer A.M., The nitroarenes of molecular weight 247 in ambient particulate samples collected in southern California, *Atmospheric Environment*, **1989b**, vol. 23, n° 1, p. 223-229.

Zimmermann K., Atkinson R. et Arey J., Effect of NO<sub>2</sub> Concentration on Dimethylnitronaphthalene Yields and Isomer Distribution Patterns from the Gas-Phase OH Radical-Initiated Reactions of Selected Dimethylnaphthalenes, *Environmental Science and Technology*, **2012a**, vol. 46, n° 14, p. 7535-7542.

Zimmermann K., Atkinson R., Arey J., Kojima Y. et Inazu K., Isomer distributions of molecular weight 247 and 273 nitro-PAHs in ambient samples, NIST diesel SRM, and from radical-initiated chamber reactions, *Atmospheric Environment*, **2012b**, vol. 55, p. 431-439.

Zimmermann K., Jariyasopit N., Massey Simonich S.L., Tao S., Atkinson R. et Arey J., Formation of Nitro-PAHs from the Heterogeneous Reaction of Ambient Particle-Bound PAHs with N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/NO<sub>3</sub>/NO<sub>2</sub>, *Environmental Science and Technology*, **2013**, vol. 47, n° 15, p. 8434-8442.

## 8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Paramètres d'extraction des HAP avec l'ASE	1
Annexe 2	Paramètres d'analyse des HAP par UPLC-Fluorescence/UV	2
Annexe 3	Carte PREV'AIR des événements de pics de PM <sub>10</sub> en mars 2013	1

# **ANNEXE 1**

---

Paramètres d'extraction des HAP avec l'ASE

**Tableau A1: Paramètres d'extraction de la phase gazeuse et particulaire pour les HAP avec l'ASE**

Solvant	Extraction des mousses		Extraction des filtres
	ASE 350		ASE 200
	Hexane (conditionnement)	Acétone (conditionnement et extraction)	Dichlorométhane
Durée de chauffage	5 min	5 min	6 min
Durée de l'extraction statique	15 min	15 min	6 min
Nombre de cycles	1	2	3
Renouvellement de solvant	80 %	80 %	90 %
Temps de purge	150 s	200 s	120 s
Température	80 °C	80 °C	120 °C
Pression	100 bars	100 bars	140 bars
Volume de cellule	100 ml	100 ml	11 ml

## **ANNEXE 2**

---

Paramètres d'analyse des HAP par UPLC-Fluorescence/UV

**Tableau A2: Paramètres d'analyse des HAP par UPLC**

Injection	Volume injecté	1 $\mu$ L
	Température du four	30 °C
	Phase mobile	H <sub>2</sub> O/ACN
		H <sub>2</sub> O /ACN, v/v : 60/40 (0 à 0,9 min)
		ACN : 40 $\rightarrow$ 100 de (0,9 min à 21 min)
		ACN : 100 (21 min à 29,5 min)
Séparation	Programme d'élution	ACN : 100 $\rightarrow$ 40 (29,5 min à 31 min)
		ACN : 40 (31 min à 34 min)
		Durée total d'analyse : 31 min
	Débit phase mobile	0,42 ml.min <sup>-1</sup>
	Colonne	Zorbax Eclipse PAH (2,1 mm x 150 mm x 1,8 $\mu$ m épaisseur de film)

**Tableau A3: Paramètres de détection des HAP par Fluorescence/UV**

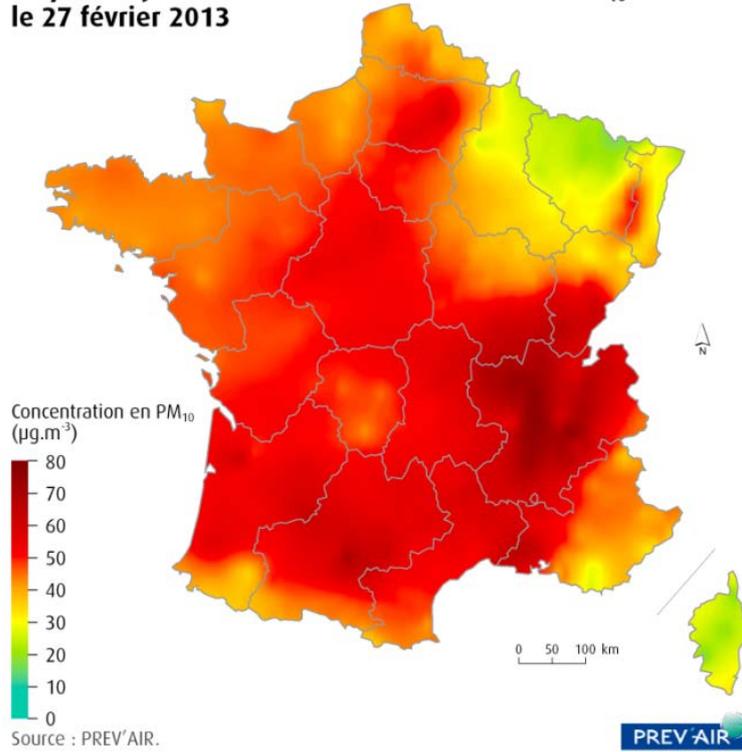
Composé (abréviation)	Etalon interne de capacité d'extraction	$\lambda$ d'excitation (nm)	$\lambda$ d'émission (nm)	LQ (ng.ml <sup>-1</sup> )
Naphtalène (Napht)	6-methylchrysène	280	324	1
1-Méthylnaphtalène (1-MN)				1
2-Méthylnaphtalène (2-MN)				1
Acénaphtylène (Acy)		Détection UV à 220 nm		20
Acénaphtène (Acé)		280	324	1
Fluorène (Fluo)				1
Phénanthrène (Phe)		250	352	1
Anthracène (Anth)		252	400	1
Fluoranthène (Flt)		288	462	1
2-Méthylfluoranthène (2-MFlt)				1
Pyrène (Pyr)		272	392	1
Benz[a]anthracène (B[a]A)		275	380	1
Chrysène (Chry)				1
Rétène (Ret)				1
Benzo[e]pyrene (B[e]P)		261	415	1
Benzo[j]Fluoranthène (B[j]F)		319	504	1
Benzo[b]Fluoranthène (B[b]F)		261	415	1
Benzo[k]Fluoranthène (B[k]F)		300	404	1
Benzo[a]pyrène (B[a]P)				1
Dibenzo[a,h]anthracene (D[a,h]A)		300	420	1
Benzo[g,h,i]perylène (B[g,h,i]P)	1			
Indeno[1,2,3-cd]pyrene (In[1,2,3-c,d]P)	300	500	1	
Coronène (Cor)	300	440	1	

## **ANNEXE 3**

---

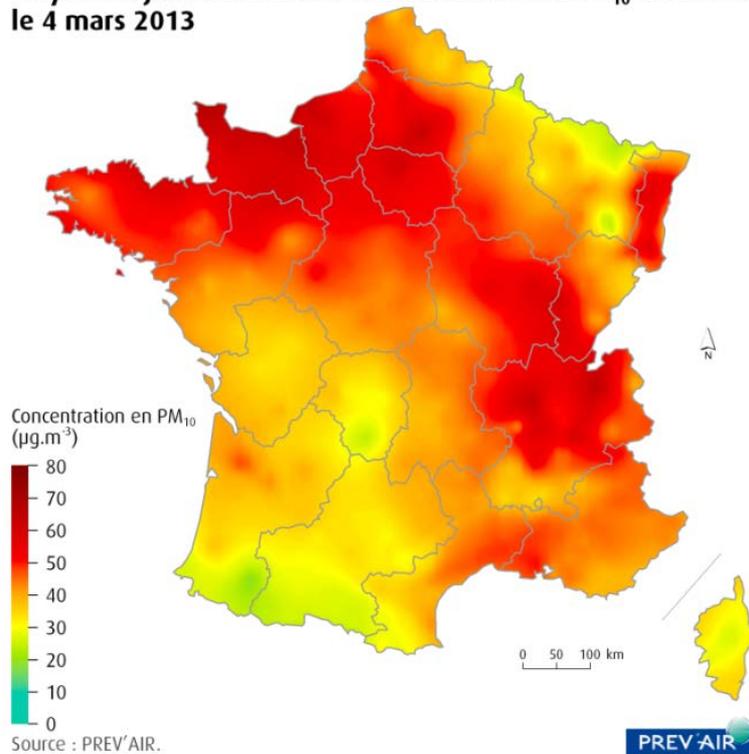
Carte PREV'AIR des événements de pics de pollution aux PM<sub>10</sub>  
de février et mars 2013

**Moyennes journalières des concentrations de PM<sub>10</sub> en France le 27 février 2013**



**Figure A1: Moyennes journalières des concentrations de PM<sub>10</sub> en France le 27 février 2013.**

**Moyennes journalières des concentrations de PM<sub>10</sub> en France le 4 mars 2013**



**Figure A2: Moyennes journalières des concentrations de PM<sub>10</sub> en France le 4 mars 2013.**