

**Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures
aromatiques polycycliques en phase particulaire :
granulométrie et devenir dans l'atmosphère**

Alexandre Albinet

► **To cite this version:**

Alexandre Albinet. Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase particulaire : granulométrie et devenir dans l'atmosphère. Rapport Scientifique INERIS, 2013, 2012-2013, pp.50-51. ineris-01869462

HAL Id: ineris-01869462

<https://hal-ineris.archives-ouvertes.fr/ineris-01869462>

Submitted on 6 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Dérivés oxygénés et nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques en phase particulaire : granulométrie et devenir dans l'atmosphère

CONTRIBUTEUR



Alexandre
Albinet

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés réglementés dans l'air ambiant en raison de leurs propriétés cancérigènes et mutagènes avérées. Ces composés, émis par tous les processus de combustion, peuvent réagir avec les oxydants atmosphériques (O_3 , NO_2 , OH, NO_3 , N_2O_5 , etc.) et former des dérivés oxygénés (OHAP) et nitrés (NHAP) qui semblent plus toxiques que les HAP parents. Le travail présenté ici est centré sur l'étude des sources et le devenir dans l'atmosphère des HAP et de leurs dérivés par l'intermédiaire de deux approches complémentaires : expérimentations en laboratoire en conditions contrôlées et études de terrain.

Expérimentations en laboratoire

La réactivité des composés aromatiques polycycliques (CAP) adsorbés sur des particules naturelles d'air ambiant exposées à différents oxydants (O_3 , OH, NO_2/O_3) a été étudiée. Ces expériences ont permis de suivre la dégradation/formation des HAP, OHAP et NHAP. Les résultats obtenus ont montré que le benzo[a]pyrène (B[a]P), seul HAP réglementé, était le HAP le plus réactif (dégradation d'environ 50 %) avec identification seule de la formation de 6-nitrobenzo[a]pyrène. Bien que ce dernier ne justifie que 0,4 % de la quantité de B[a]P dégradé, aucun autre produit de dégradation du B[a]P n'a été observé. En présence d' O_3 , la formation significative de cétones a été

observée. Cependant, les quantités formées ne peuvent être expliquées par la seule dégradation des HAP parents. Ces résultats montrent que les HAP dérivés peuvent être formés via la réaction d'autres composés que les HAP parents. L'oxydation des HAP méthylés identifiés dans les émissions véhiculaires pourrait être une source potentielle de OHAP cétones. La formation importante de NHAP a été observée en présence de tous les oxydants, y compris lors des réactions en présence d' O_3 . Ce dernier résultat suggère que les espèces nitrées déjà associées aux particules (NO_3^- , NO_2^-) ou formées par ozonation de la matière organique azotée réagissent avec les HAP pour conduire à la formation de NHAP. Enfin, l'ensemble des résultats obtenus a montré la dépendance de la réactivité hétérogène des HAP avec la nature du substrat. Ainsi, il semble essentiel de poursuivre les études de réactivité en utilisant des particules naturelles en complément essentiel des études réalisées sur des particules modèles (silice, graphite, etc.).

Études de terrain

Deux études de terrain ont été ensuite réalisées afin d'évaluer les concentrations particulières de 17 HAP, 9 OHAP et 18 NHAP sur deux sites de typologies différentes (trafic et péri-urbain) de la région parisienne. Afin d'étudier les différences de processus chimiques entre le jour et la nuit, les prélèvements ont été réalisés sur un pas de temps de douze heures. Les concentrations observées étaient dix fois plus importantes sur le site trafic pour tous les composés et plus importantes de nuit sur les deux sites (excepté pour les NHAP). Aucune différence majeure de profil et d'espèces majoritaires n'a été observée entre les deux sites pour les HAP et OHAP. À l'inverse, le 1-nitropyrene (source diesel) était le NHAP le plus concentré sur le site trafic, alors que le 2-nitrofluoranthène (composé secondaire) était le NHAP le plus abondant sur le site péri-urbain. L'étude du ratio 2-nitrofluoranthène/1-nitropyrene (2-NFlt/1-NP) a montré une formation locale importante d'espèces secondaires sur le site péri-urbain, principalement la nuit. L'analyse détaillée des résultats a montré que l'humidité de l'atmosphère et la pluie modifient différemment les profils chimiques des HAP et NHAP par rapport aux profils des OHAP. La différence d'échelle de solubilité de ces molécules entre les composés légers ($MW \leq 228 \text{ g mol}^{-1}$) et les composés lourds ($MW \geq 273 \text{ g mol}^{-1}$) explique les

Références

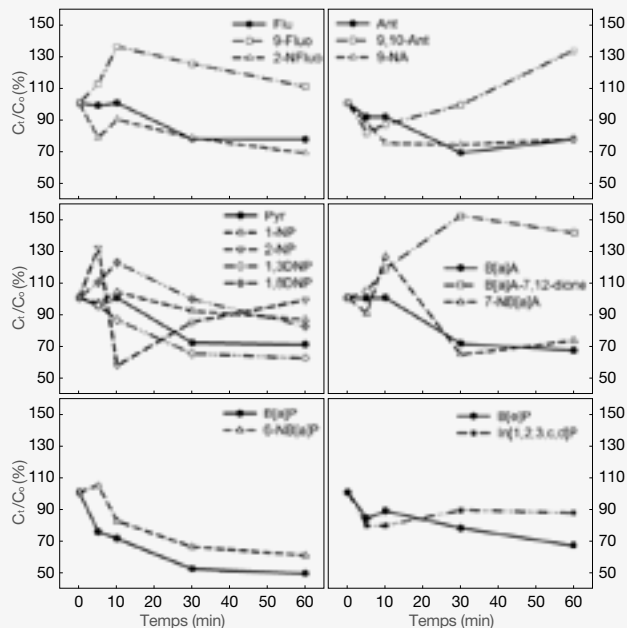
Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. *Diurnal/nocturnal concentrations and sources of particulate-bound PAHs, OPAHs and NPAHs at traffic and suburban sites in the region of Paris (France)*. Science of The Total Environment, 437, 297–305, doi:10.1016/j.scitotenv.2012.07.072, 2012a.

Ringuet J., Albinet A., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E. *Reactivity of polycyclic aromatic compounds (PAHs, NPAHs and OPAHs) adsorbed on natural aerosol particles exposed to atmospheric oxidants*. Atmospheric Environment, 61, 15–22, doi:10.1016/j.atmosenv.2012.07.025, 2012b.

Ringuet J., Leoz-Garziandia E., Budzinski H., Villenave E., Albinet A. *Particle size distribution of nitrated and oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons (NPAHs and OPAHs) on traffic and suburban sites of a European megacity: Paris (France)*. Atmos. Chem. Phys., 12(18), 8877–8887, doi:10.5194/acp-12-8877-2012, 2012c.

Figure 1

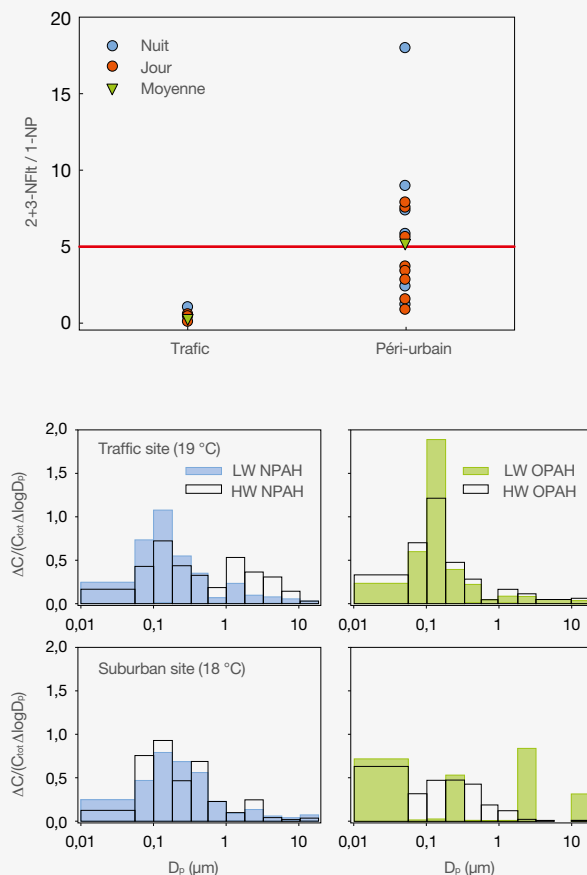
Exposition de particules naturelles à l'ozone ($[O_3] = 1 \times 10^{14}$ molécules.cm⁻³). Évolution temporelle des concentrations normalisées (Ct/C₀) en HAP, NHAP et OHAP (valeurs médianes, n = 3).

**Figure 3**

Distribution en taille des NHAP_{LW} (MW ≤ 223 g.mol⁻¹), des NHAP_{HW} (MW ≥ 247 g.mol⁻¹) et des OHAP_{LW} (MW ≤ 208 g.mol⁻¹), des OHAP_{HW} (MW ≥ 230 g.mol⁻¹) sur les sites trafic, urbain et péri-urbain, avec la température moyenne de prélèvement.

Figure 2

Ratios diurne et nocturne du 2+3-nitrofluoranthène/1-nitropyrrène (2+3-NFlt/1-NP) sur les sites trafic et péri-urbain (Paris). Un ratio inférieur à 5 indique une émission directe des NHAP, un ratio supérieur à 5 indique une formation secondaire des NHAP par réaction en phase gazeuse.



observations faites. L'étude des relations entre les différents composés ciblés vis-à-vis d'autres polluants a enfin montré que la remise en suspension des particules présentes sur la chaussée est une source importante de particules sur le site trafic.

La distribution en taille des NHAP et les OHAP a été étudiée sur les deux sites. Les résultats ont montré qu'ils sont largement associés (> 85 %) aux particules fines ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) et mettent en avant l'intérêt de leur étude d'un point de vue sanitaire. Des distributions en tailles différentes entre les deux sites ont été observées pour les NHAP et OHAP. La distribution bimodale ($D_p = 0,14$ et $1,4 \mu\text{m}$) sur le site trafic (notamment pour les NHAP) est en lien avec les émissions véhiculaires et la remise en suspension des particules. Les distributions en tailles plus étalées sur le site périurbain s'expliquent par les phénomènes importants de volatilisation/réadsorption au cours du vieillissement des particules dans l'atmosphère. Enfin, les résultats ont montré que la combinaison de l'étude de la distribution en taille de certains composés d'origine connue (primaire: 1-NP; secondaire: 2-NFlt) et des profils chimiques des OHAP et NHAP permet d'obtenir des informations sur leurs origines primaires et/ou secondaires.

ABSTRACT

To better understand the source and fate in the atmosphere of PAH derivatives, two complementary approaches were used: laboratory reactivity experiments in controlled conditions and field studies. Reactivity studies were carried out by exposing natural ambient air particles to oxidants (O_3 , OH and NO_2/O_3). Large decays of PAHs were observed and B[a]P appeared as the most reactive. The formation of oxygenated PAHs (OPAHs) and nitrated PAHs (NPAHs) was shown. However, quantities formed were not

sufficient to explain the total amount of PAHs that reacted, highlighting the formation of other compounds not detected in this work. Field campaigns were performed on two different sampling sites around Paris. Concentrations were 10 times higher at the traffic site than at the suburban one. OPAHs and PAHs major compounds were similar at both sites, in contrary to NPAHs. The traffic site was influenced by primary emissions, whereas high amounts of secondary species were quantified at the suburban site. Particle size distribution of OPAHs and NPAHs showed their strong association to the finest particles ($D_p < 2.5 \mu\text{m}$), highlighting the interest of their study considering sanitary impacts.