

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE AKLI MOAND OULHADJE-BOUIRA



Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département Chimie

Mémoire de fin d'étude

Présentée par :

HARRACHE Ilham

En vue de l'obtention du diplôme de **Master 02** en :

Filière : CHIMIE

Option : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème :

"Caractérisation physico-chimique des particules fines dans l'atmosphère"

Devant le jury composé de :

BERRICHE Lakhdar	Maître de Conférence 'B'	UAMOB	Président
HAMRI Nadia	Maître Assistante 'A'	UAMOB	Examinateur
ANNAN Ouerdia	Maître Assistante 'A'	UAMOB	Examinateur
KHEDIDJI Sidali	Maître de Conférence 'B'	UAMOB	Encadreur

Année Universitaire 2019/2020

Résumé :

Dans ce travail de fin d'étude, nous sommes intéressés par l'étude de la cancérogénicité induite par les particules fines dans l'atmosphère.

Ce travail est articulé autour de deux parties, la première partie des généralités sur la pollution atmosphérique qui correspond à des gaz ou particules positionnés dans les basses couches de l'atmosphère, c'est polluants peuvent être classé en deux catégorie primaire et secondaire ainsi la toxicité de ces particule sur la santé, plus les particules sont petites ,plus elles sont dangereuses elles peuvent pénétrer profondément dans les poumons et par la suite être absorbées dans la circulation sanguine ou elles peuvent rester pendant de longue périodes et créer des maladie comme le cancer. La deuxième partie est consacrée à l'échantillonnage et la déférente méthode d'extractions de la matière particulaire par chauffage micro-ondes, à l'extraction par chauffage conventionnel (soxhlet), à l'extraction accélérée au solvant (ASE) et par fluide pressurisé.

Enfin nous utilisons la technique (CG/SM) pour l'analyse des hydrocarbure aromatique polycyclique HAPs particulaire et la technique de Désorption-thermique couplé à un chromatographie en phase gazeuse couplée et la spectrométrie de masse TD-CG/SM pour l'analyse des HAPs gazeux .

Mot-clés : PM10 ; HAPs ; Echantillonnage actif ; Echantillonnage passive ; CG/SM

Summary:

In this end of study work, we are interested in the study of carcinogenicity induced by fine particles in the atmosphere.

This work is articulated around two parts, the first part of the generalities on atmospheric pollution which corresponds to gases or particles positioned in the lower layers of the atmosphere, it is pollutants can be classified into two categories primary and secondary thus the health toxicity of these particles, the smaller the particles, the more dangerous they are they can penetrate deep into the lungs and subsequently be absorbed into the bloodstream or they can stay for long periods and create diseases such as cancer . The second part is devoted to the sampling and the different method of extracts of the particulate matter by microwave heating, to the extraction by conventional heating (soxhlet), to the accelerated extraction with solvent (ASE) and by fluid Pressurized.

Finally we use the technique (CG / MS) for the analysis of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons HAPS and the Desorption-thermal technique coupled with a coupled gas chromatography and the TD-CG / MS mass spectrometry for the analysis of Gaseous PAHs.

Keywords: PM10; PAHs; Active sampling; Passive sampling; CG / SM.

ملخص:

في نهاية الدراسة ، نحن مهتمون بدراسة السرطنة التي تسببها الجسيمات الدقيقة المتواجدة في الغلاف الجوي.

يتألف هذا العمل من جزأين ، الجزء الأول عبارة عن تعريفات حول التلوث الجوي الذي هو عبارة عن غازات أو جزيئات متموضعة في الطبقات السفلية من الغلاف الجوي هذه الملوثات يمكن تصنيفها إلى فئتين أولية وثانوية وكذلك الآثار الصحية لهذه الجزيئات ، حيث انه كلما كانت الجزيئات أصغر ، كلما زادت خطورة بحيث يمكن أن تخترق عمق الرئتين وبالتالي يتم امتصاصها في مجرى الدم أو يمكن أن تبقى لفترات طويلة وتسبب أمراض مثل السرطان . الجزء الثاني يشرح طرق أخذ العينات والعديد من الطرق المختلفة من اجل استخلاص الجسيمات الدقيقة عن طريق تسخين الميكروويف ، او عن طريق التسخين التقليدي (Soxhlet) ، والاستخلاص المعجل بالمذيب (ASE) و عدة طرق اخرى

أخيرًا ، استخدمنا تقنية (CG / MS) لتحليل جزيئات الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الجزيئية وتقنية الامتصاص الحراري إلى جانب كروماتوغرافيا الغاز المقترنة ومقياس الطيف الكتلي TD-CG / MS لتحليل الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات الغازية.

الكلمات الرئيسية: PM10 ؛ الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات ؛ أخذ العينات النشط ؛ أخذ العينات السلبية CG / SM

Remerciements

Au terme de cette étude, je tiens tout d'abord à remercier Dieu pour nous avoir donné la santé, la patience, les moyens et l'aide afin que je puisse accomplir ce travail.

Je tiens particulièrement à remercier mon promoteur Monsieur **Mr. KHEDIDJI .S** Maître de conférence à l'université de bouira qui a proposé le thème de ce projet et accepté de m'encadrer dans cette étude. Je le remercie pour son soutien, la qualité de son encadrement, sa disponibilité et ses précieux conseils qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également à **Mr. BERRICHE** Maître de conférence à l'université de bouira pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire de Master.

Je remercie également Madame **HAMRI**, Maître Assistante à l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie également Madame **ANANE**, Maître Assistante à l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes vifs remerciements vont aussi à mes parents pour leurs encouragements, amour et soutien. Merci d'être à mes côtés et d'avoir toujours cru à ma réussite.

Enfin, je tiens à remercier très chaleureusement toutes mes amies de promo et surtout : habiba, sara, imane pour leur aide et leurs encouragements. Merci pour ces années passées ensemble.

MERCI A TOUS.

Dédicace

C'est avec une grande joie que je dédie ce modeste mémoire, à tous mes proches particulièrement :

À mon seul et unique abri d'enfance, à celle qui n'a jamais cessé de me lancer l'appel d'amour et tendresse, de me soutenir dans les moments difficiles, la plus proche de mon cœur :

A ma très chère mère DJAMILA

À celui qui m'a guidé vers la voie de la réussite, qui fait l'impossible pour me donner le courage :

Mon très cher père RACHID

À MA chère sœur ACHWACK

Je te souhaite un avenir plein de joie de bonheur, de réussite et de sérénité.

A mon frère RABAH

A mes deux grandes mères

À mes très chères Amies : SARA ,HABIBA , WJDAD, SABAH et un grand merci à FADJINE HASNIA

Merci aussi à tout mes collègues de la section de chimie 2020 et tous qui me sont chers

ILHAM

TABLE DE MATIERE

REMERCIEMENTS	
SOMMAIRE	
LISTE DES TABLEAUX	
LISTE DES FIGURES	
ABRIVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE	1

Partie I :

Généralité sur la pollution atmosphérique

I.1.	Pollution atmosphérique.....	3
I.2.	Définition des polluants atmosphérique.....	3
I.2.1.	Les polluants gazeux.....	4
I.2.1.1.	L’ozone (O ₃)	4
I.2.1.2.	Le dioxyde d’azote (NO ₂)	4
I.2.1.3.	Le dioxyde de soufre (SO ₂).....	5
I.2.1.4.	Le monoxyde de carbone (CO)	5
I.2.1.5.	Les composés organiques volatils (COVs)	6
I.2.2.	Les polluants particulaires.....	6
I.3.	Types et origines des polluants atmosphériques	7
I.3.1.	Les polluants primaires.....	7
I.3.2.	Les polluants secondaires	8
I.4.	Les particules fine en suspension PM _{2,5} et PM ₁₀	9
I.4.1.	Définition	9
I.4.2.	Les sources des PM.....	9
I.4.2.1.	Les particules issues de sources naturelles	9
I.4.2.2.	Les particules issues de sources anthropiques	10
I.4.2.3.	La fumée de tabac	11
I.4.3.	Effet des particules en suspension (PM) sur la santé	12
I.5.	Réglementation algérien, européenne et internationale sur les PM _{2,5} et PM ₁₀	13
I.6.	Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs	15

I.6.1.	Mécanismes de formation des HAPs	16
I.6.2.	Caractéristiques physico-chimiques des HAPs	17
I.6.3.	Toxicité des HAPs : Propriétés cancérigènes et mutagènes	20

Partie II :

Echantillonnage et caractérisation de la matière particulaire

II.1.	Introduction.....	22
II.2.	Procédures analytiques pour les HAPs.....	22
II.2.1.	Méthode d'échantillonnage.....	22
II.2.1.1.	Echantillonnage actif sur des tubes d'adsorbants.....	22
II.2.1.2.	Echantillonnage passive.....	23
II.2.2.	Méthodes d'extraction	24
II.2.2.1.	Extraction au soxhlet	24
II.2.2.2.	Extraction assistée par les ultrasons (UAE)	26
II.2.2.3.	Extraction assistée par les micro-ondes (MAE)	26
II.2.2.4.	Désorption thermique	28
II.2.2.5.	Extraction en fluide supercritique (SFE)	28
II.2.2.6.	Extracteur de solvant accéléré ASE	29
II.2.2.7.	Comparaison entre les différentes techniques d'extraction.....	30
II.2.3.	Méthodes de la concentration	31
II.2.4.	Méthodes de la purification	32
II.2.5.	Analyse des HAPs particuliers par CG/SM	32
II.2.5.1.	Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM).....	32
II.2.5.2.	Les colonnes en chromatographie en phase gazeuse	33
II.2.5.3.	La phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse	34
II.2.5.4.	Détection par chromatographie en phase gazeuse.....	34
II.2.5.5.	Spectrométrie de masse (MS).....	35
II.2.5.6.	Ionisation électronique (EI).....	35
II.2.5.7.	Ionisation chimique (CI).....	35
II.2.6.	Analyseurs de masse mis en œuvre lors du couplage avec la chromatographie en phase gazeuse	36
II.2.6.1.	Quadripôle (Q).....	36

II.2.6.2.	Triple quadripôle (QqQ) et trappe ionique (IT).....	36
II.2.7.	Analyses des HAPs gazeux par désorption-thermique couplé à un chromatographie en phase gazeuse couplée et la spectrométrie de masse TD-CG/SM.....	37
II.2.7.1.	Principe général de thermo-désorption.....	37
II.2.7.2.	Principe de TD-GC/MS.....	38
	Conclusion	39
	Références	40

Tableau I.1.	Principaux polluants de l'air	4
Tableau I.2.	Les différentes normes pour les PM ₁₀ et les PM _{2.5}	15
Tableau I.3.	Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs	19
Tableau I.4.	Les HAPs cancérigènes et mutagènes pour l'homme	21
Tableau II.1.	Comparaison des techniques d'extractions.....	31

Fig. I.1	Les différents transformations chimiques des polluants secondaires	8
Fig. I.2	Les principales sources anthropiques telles que gaz d'échappement, fumées industrielles et la pollution nucléaire	11
Fig. I.3	Appareil respiratoire et pénétration des particules	12
Fig. I.4	Les 16 HAPs les plus importants selon US-EPA	16
Fig. II.1	L'extraction par Soxhlet.....	25
Fig. II.2	Schéma de l'extraction par micro-ondes : système pressurisé (DMAE) (haut) et système à pression atmosphérique (FMAE) (bas)	27
Fig. II.3	Schéma du système à extraction sous fluide supercritique	29
Fig. II.4	(a) Principe de fonctionnement de l'ASE et (b) photographie du système ASE 300 de chez Dionex (Thermo Fisher Scientific).....	30
Fig. II.5	Principe schématique de la thermo-désorption (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) chauffage du piège et transfert en tête de colonne CG.....	37

ADN:	acide désoxyribonucléique
AOS:	Aérosols Organiques Secondaires
ASE:	Extraction accélérée au solvant
ARN:	Acide ribonucléique
BaPE:	Benzo[a]Pyrène-Equivalent
CDFM:	Choloro Di Fluoro Méthane
CE :	Comité européen
CI:	Ionisation chimique
CIRC:	Centre International de Recherche sur le Cancer
CITEPA :	Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique
CPG:	Chromatographie en Phase Gazeux
CO :	Monoxyde de carbone
COVs :	Composés organiques volatils
COSV :	Composés Organiques Semi Volatils
EC:	Carbone Élémentaire
EEA:	Agence de l'Environnement Européenne
EI:	Ionisation électronique
EPA-TSCA :	Environmental Protection Agency-Toxic Substances Control Act
CG/SM:	Chromatographie Gazeuse / Spectroscopie de Masse
HAPs:	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPLC:	chromatographie en phase liquide à haute performance
IT:	Trappe ionique
MP :	Matières particulaires
MOF:	Extraction assistée par les micro-ondes focalisées
MOP :	Matière Organique Particulaire
NO ₂ :	dioxyde d'azote
NO _x :	Oxydes d'azote
O ₃ :	Ozone
OC:	Carbone Organique
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé
PM ₁₀ :	Particulate Matter (Matière particulaire de taille inférieure à 10 µm)
PM _{2,5} :	Particulate Matter (Matière particulaire de taille inférieure à 2,5 µm)
PUF :	Mousses de polyuréthane

QqQ:	Triple quadripôle
SFE:	Extraction en fluide supercritique
SIM:	Selected Ion Mass
SPE:	Solid Phase Extraction
TIC:	Courant Ionique Total (Total Ion Current)
UAE:	Extraction assistée par les ultrasons
USEPA:	United States Environmental Protection Agency
UV :	Ultra-Violet

Introduction générale

Pays traditionnellement agricole, l'Algérie s'est résolument engagée, dès son indépendance, dans un processus d'industrialisation visant à faire sortir le pays, le plus tôt possible, du sous-développement et à le hisser au rang des nations industrialisées. Le rythme accéléré du processus d'industrialisation en Algérie n'a pas permis de prendre en compte les aspects environnementaux des projets industriels. Faute d'études d'impact, la plupart des usines ont été mal implantées et posent actuellement des problèmes graves de santé publique. De nombreuses unités industrielles ont été ainsi implantées sur les terres les plus fertiles du pays, dans des zones vulnérables à la pollution ou aménagées sur des nappes d'eau souterraines très sensibles à la pollution. En conséquence, des complexes industriels qui émettent des polluants très dangereux pour la santé publique réalisés en zone périphérique urbaine se trouvent actuellement après l'extension des villes ; en plein centre urbain et leurs rejets dans l'air constituent une des pollutions les plus accablantes de l'atmosphère.

A cet effet, la pollution atmosphérique s'impose aujourd'hui comme un sujet qui préoccupe de plus en plus les citoyens, les journalistes, les politiques, les chercheurs et les gouvernements. C'est un problème d'actualité qui a des effets néfastes sur l'environnement et cet environnement constitué de terre, d'eau, de plantes et d'air est un ensemble très important pour notre bien et pour l'équilibre naturel. Au cours des dernières années, l'évaluation de la pollution atmosphérique et précisément le domaine de la pollution par les poussières est considérés comme une véritable révolution ayant un impact direct sur les êtres humains. Il y a longtemps que la présence dans l'atmosphère de fumées, de cendres, de gaz sulfureux est reconnue coûteuse et dangereuse. A l'heure actuelle, la convention est acquise que la pollution de l'air présente plus que de légers inconvénients et qu'elle peut mettre en danger la santé humaine. Il s'est avéré que certains épisodes de pollution graves ont accru la létalité et des recherches entreprises séparément ont poussé à penser qu'il peut exister un rapport entre l'exposition plus ou moins régulière à une atmosphère polluée et l'apparition de maladies telles que ; la bronchite aiguë et le cancer primitif du poumon [1].

La pollution atmosphérique peut être d'origine biogène ou anthropique. Les principales sources naturelles sont : l'érosion éolienne à la surface de la Terre, des océans, les feux, les émissions de gaz biogéniques des écosystèmes et les éruptions volcaniques.

Les émissions anthropiques sont d'origines plus diverses. Elles sont essentiellement engendrées par les combustions des ressources naturelles fossiles (charbon, gaz, pétrole) ou de la biomasse et à l'évaporation de solvant et autres produits volatils.

L'agence européenne de l'environnement définit donc la pollution, dans le cas de la pollution de l'air de manière plus précise et prend en compte les atteintes sur la santé humaine :

« La pollution de l'air comprend l'existence de certains polluants dans l'atmosphère à des niveaux suffisants pour affecter la santé humaine, l'environnement et le patrimoine culturel » [2].

Partie I :

Généralités sur la pollution atmosphérique

I.1 Pollution atmosphérique

Le globe terrestre est entouré d'une enveloppe gazeuse : l'atmosphère. Ce milieu possède diverses propriétés dont la principale est d'intervenir comme un régulateur thermique afin de nous protéger des rayonnements solaires. Dans le domaine de la pollution atmosphérique, l'atmosphère constitue le milieu réactionnel où se déroulent les différents phénomènes physique et processus réactifs. Il peut être considéré comme un fluide en mouvement. Au sein de ce système dynamique ; divers constituants et processus interagissent perpétuellement les uns avec les autres. En effet de nombreuses substances sont formées, détruites, échangées et déplacées. Ce milieu présente ainsi une grande complexité. Il est le siège de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

I.2. Définition des polluants atmosphérique

Selon le dictionnaire encyclopédique des pollutions; les polluants atmosphérique « sont des substances gazeuses ou particulaires introduites par les activités humaines dans l'atmosphère ou naturellement présentes dans cette dernière mais dont la concentration est accrue par suite de diverses sources technologiques ». Il existe un grand nombre de polluants atmosphériques ces derniers peuvent être classés en deux grands groupes : les polluants gazeux et particulaires (Tableau I.1). L'ensemble des sources de pollution émet vers l'atmosphère sont des composés sous forme gazeuse ou particulaire avec des tailles et des compositions variables suivant leurs origines. Ainsi, les émissions gazeuses concernent principalement des composés sous forme d'oxydes tels que les monoxydes de carbone (CO) ou d'azote (NO) ou encore les dioxydes de carbone (CO₂), d'azote (NO₂) ou de soufre (SO₂).

Les particules sont, quant à elles, principalement formées de composés minéraux tels que les métaux, les sels, les nitrates, les sulfates et de composés organiques tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les hydrocarbures aliphatiques, ou les dioxines. La nature dynamique de l'atmosphère favorise ensuite le transport de ces éléments et composés à différentes échelles spatiales et temporelles.

Tableau I.1 : Principaux polluants de l'air

Polluants	Designation
CO et CO ₂	Monoxyde et dioxyde de carbone
NO _x (NO, NO ₂)	Monoxyde et dioxyde d'azote
SO ₂	Dioxyde de soufre
O ₃	Ozone
COVs	Composés Organiques Volatils (ex: Benzène)
POPs	Polluants Organiques Persistants (ex: dioxines, HAP, ...)
Aérosols	Particules en Suspension (ex: PM ₁₀ , PM _{2,5} , PM ₁)
Éléments de traces	Métaux Lourds (ex: Pb, Cd, Cr, ...)

I.2.1 Les polluants gazeux

Quatre gaz sont les principaux responsables de la pollution atmosphérique

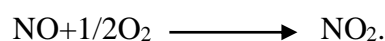
I.2.1.1. L'ozone (O₃)

La couche d'ozone, située à haute altitude dans la stratosphère à 30 km au-dessus du sol, est vitale car elle filtre les rayons ultraviolets, c'est le bon ozone. Le mauvais ozone se trouve dans la basse atmosphère : la troposphère située entre le sol et 15 km d'altitude. C'est alors un polluant issu de transformations chimiques dans l'air entre les oxydes d'azote et les composés organiques volatils (COVs). Ces réactions sont fortement stimulées par le rayonnement solaire. L'ozone a des effets sur la santé, les végétaux, les matériaux et le climat (c'est un gaz à effet de serre).

I.2.1.2. Les oxydes d'azote (NO_x)

Ces deux oxydes (NO et NO₂) contribuent de façon importante à la pollution générale de l'atmosphère. On les dénomme souvent globalement oxydes d'azote et les décrit par la formule générale NO_x.

Le monoxyde formé avant tout lors des processus de combustion à haute température (véhicules, installations industrielles, chauffages), est un gaz incolore, toxique, incombustible sa densité est de 1.3402 à 25°C et 1 atm. Il est réactif et peu soluble dans l'eau. Dans l'air pur à des températures inférieures à 500°C, le NO est oxydé très lentement en NO₂ (180 jours).



Le dioxyde d'azote est un composé chimique de formule NO_2 . Il s'agit d'un gaz rouge-brun, toxique, particulièrement odorant. Il est chimiquement agressif constitue un milieu fortement oxydant. Au-dessus de 150°C , NO_2 commence à se décomposer en NO et O_2 , et à 620°C , sa décomposition est complète.



Polluant majeur de l'atmosphère terrestre produit par les moteurs à combustion interne et les centrales thermiques.

I.2.1.3. Le dioxyde de soufre (SO_2)

Le dioxyde de soufre SO_2 représente la cause principale de la pollution atmosphérique par rapport aux autres composés soufrés, C'est une composé d'un atome de soufre et de deux atomes d'oxygène, le SO_2 est un gaz incolore, d'odeur piquante très irritante, est un gaz dense 2 à 3 fois plus que l'air. Il est hydrosoluble et donne par réaction avec la vapeur d'eau l'acide sulfurique. Le dioxyde de soufre ou anhydride sulfureux est le plus abondant des composés soufrés. Il provient de la combustion des combustibles fossiles (charbons, fiouls) au cours de laquelle les impuretés soufrées sont oxydées par l'oxygène de l'air en SO_2 . Ce polluant est émis par des sources mobiles et des procédés industriels (fabrication de l'acide sulfurique et des plastiques, raffinage du pétrole, grillage et frittage de minerais sulfureux tels que blende, galène, pyrites, etc.). Globalement, on peut considérer que la production thermique est le principal responsable des émissions de dioxyde de soufre dans l'atmosphère. Ainsi, la combustion d'une tonne de fuel lourd de qualité moyenne est à l'origine d'une émission d'environ 50 kg de dioxyde de soufre.

I.2.1.4. Le monoxyde de carbone (CO)

C'est un gaz incolore, inodore, combustible, sa densité est proche de 96.5% à celle de l'air. Peu soluble dans l'eau. Détonnant à faible concentration, particulièrement sournois, toxique et très dangereux par ses effets irréversibles (Il détruit les cellules nerveuses de façon irrémédiable pouvant être mortel suivant la concentration et l'activité soutenue durant le temps d'inhalation).

I.2.1.5. Les composés organiques volatils (COVs)

Les composés organiques volatils (COVs) sont des produits chimiques organiques qui se vaporisent facilement à la température ambiante. Ils s'appellent organiques parce qu'ils contiennent l'élément carbone dans leurs structures moléculaires. Les COVs n'ont aucune couleur, odeur, ou goût. Ils incluent un éventail très large de différentes substances, telles que les hydrocarbures (par exemple BTEX ; benzène, toluène, éthylène et xylène), Les COVs regroupent une multitude de substances appartenant à différentes familles chimiques (hydrocarbures aromatiques, cétones, alcools, alcanes, aldéhydes...ets) .

I.2.2. Les polluants particuliers

Ce sont des polluants chimiques comme les métaux lourds et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Le terme "particules" est une expression générique qui désigne des polluants dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. Ce terme se rapporte, en quelque sorte, à la "taille" des polluants plus qu'à leur nature. Sauf les particules fibreuses (exemple : l'amiante), le diamètre attribué aux particules est le diamètre qu'aurait une sphère de comportement aérodynamique équivalent. Les poussières sont des particules solides inférieures à 75 μm (microns) ce sont essentiellement des cendres, des stériles et des imbrûlés. Les particules respirables (aussi appelées particules fines ou ultrafines) désignent un mélange hétérogène de particules solides et liquides en suspension dans l'air. Elles sont classées en deux catégories selon leur grosseur plutôt que leur composition. Plus elles sont petites, plus elles peuvent être toxiques parce qu'elles pénètrent alors plus profondément dans le système respiratoire et peuvent même atteindre le système cardiovasculaire. On les nomme communément PM, l'abréviation du terme anglais « particulate matter », qui désigne poussière en français. On a:

- PM_{10} (d'un diamètre inférieur à 10 micromètres). À noter qu'un cheveu humain est de 50 à 150 micromètres de diamètre.
- $\text{PM}_{2,5}$ (moins de 2,5 micromètres) moyennement toxiques.
- PM_1 (moins de 1 micromètre) le plus toxiques.

Les métaux sont des minéraux. Les métaux "lourds" sont ainsi qualifiés du fait de leur densité élevée. Les principaux métaux lourds sont le plomb (pb), le cadmium (Cd), le mercure (Hg), l'arsenic (As) et dans une moindre mesure, le chrome (Cr) et le nickel (Ni). Ils sont dangereux pour l'environnement car ils ne sont pas dégradables. Les métaux lourds ont diverses origines : les roches du sol (arsenic, plomb...) la pollution atmosphérique (plomb,

cadmium...), les engrais (cadmium, plomb, arsenic...), les boues urbaines (mercure, plomb, cadmium...). Les métaux lourds peuvent être absorbés directement par le biais de la chaîne alimentaire entraînant alors des effets chroniques ou aigus [3] :

- * Ils remplacent ou substituent les minéraux essentiels.
- * Ils changent notre code génétique.
- * Ils produisent des radicaux libres.
- * Ils neutralisent les acides aminés utilisés pour la détoxification.
- * Ils causent des allergies.
- * Ils endommagent les cellules nerveuses.

I.3. Types et origines des polluants atmosphériques

La pollution atmosphérique correspond à des gaz ou particules positionnés dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère et stratosphère). Ces polluants sont néfastes pour l'environnement et les êtres vivants, que ce soit directement (mauvaise qualité de l'air) ou indirectement (accentuation de l'effet de serre, formation du trou de la couche d'ozone) [4].

On classe habituellement les polluants en deux catégories:

I.3.1. Les polluants primaires

De façon générale, les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère par une source identifiable, tels que les aérosols (PM) pour la terminologie anglaise ('particulatematter'), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les composés organiques volatils (COVs), le dioxyde de soufre (SO₂), le monoxyde de carbone (CO), et les métaux, issues en majorités de source naturelles. Parmi les contributeurs de ces particules sont les mers et océans puisqu'ils représentent environ 75% de la surface de la terre.

Une autre Source naturelle importante d'aérosol primaire et les poussières du sol qui est principalement issues de l'envol des résidus des sols par l'action du vent, Les sources anthropiques comprennent la combustion de carburants (par exemple, la production d'électricité, le trafic routier), la suspension mécanique (par exemple, la remise en suspension des poussières des routes dans les mines) et l'abrasion/fragmentation (l'usure des pneus, des freins, de la chaussée). Les principaux constituants des particules primaires sont : des composés organiques, le carbone élémentaire et les éléments de la croûte terrestre tels que le silicium (Si), l'aluminium (Al), le calcium (Ca) et le fer (Fe) [5].

I.3.2. Les polluants secondaires

Composés produits par réactions chimiques entre des polluants primaires et/ou des composés d'atmosphère, comme l'ozone par exemple, Les polluants secondaires sont principalement générées par une série de réactions chimiques qui impliquent les oxydes d'azote (NO_x), le dioxyde de soufre (SO₂), l'ammoniac (NH₃) et un grand nombre de composés organiques volatils (COVs), qui peuvent réagir avec l'ozone (O₃), les radicaux hydroxyles (OH[·]) et d'autres molécules réactives, formant ainsi les aérosols inorganiques secondaires (AIS) et les aérosols organiques secondaires (AOS). Les principaux composants des AIS dans les PM sont les sulfates (SO₂₋₄), les nitrates (NO⁻³) et l'ammonium (NH₄) présents principalement sous forme de sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) et de nitrate d'ammonium (NH₄NO₃), résultat de la neutralisation de l'acide sulfurique (H₂SO₄) et de l'acide nitrique (HNO₃) par l'ammoniac[6]. La neutralisation de l'acide sulfurique prime généralement sur la neutralisation de l'acide nitrique[7] Mais la production des sulfates et/ou des nitrates dépend fortement de plusieurs facteurs chimiques et micro-météorologiques, tels que les niveaux de précurseurs gazeux, les concentrations d'oxydants dans l'atmosphère, les caractéristiques des aérosols préexistantes, la température de l'air et de l'humidité [8,9].

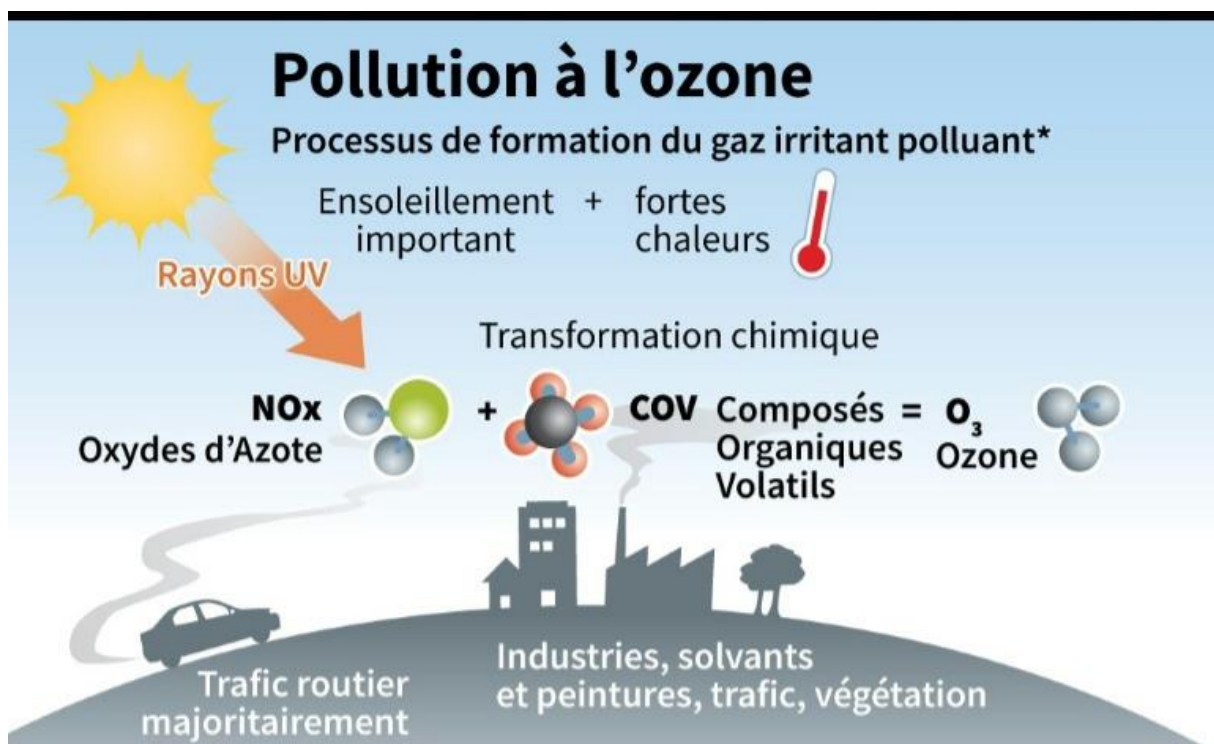


Figure I.1. Les différents transformations chimiques des polluants secondaires (source : Aiparif)

I.4. Les particules fine en suspension PM_{2,5} et PM₁₀

I.4.1. Définition

Les PM sont généralement composées de carbone élémentaire et de carbone organique (acides carboxyliques, substances humiques, HAP,...), des composés d'origine biologique, d'éléments minéraux, de sels, de métaux et d'autres composés qui sont actuellement non identifiés.

Ce sont des particules minuscules de poussières, de pollen qui forme un brouillard en fumer. En fonction de leurs tailles on distingue :

❖ Les PM₁₀ (particules de diamètre <10 µm) :

Qui sont essentiellement des particules primaires, constituées de matériaux terrigènes (Oxydes métalliques...etc.), de carbone, de sulfates, de nitrates et d'ammonium, .Ces particules correspondent à la fraction qui va pénétrer dans l'appareil respiratoire jusque dans les voies aériennes supérieures) [10].

❖ Les PM_{2,5} (particules de diamètre < 2,5 µm) :

elles sont constituées essentiellement de carbone provenant de la condensation de vapeurs très chaudes pendant la combustion de matières organiques fossiles (charbon, fuel, ...) ou biomasse (bois), mais aussi de nitrates, de sulfates et des HAPs. Les PM_{2,5} se partagent entre particules primaire et secondaire. Elles sont dites insédimentables car elles parcourent de très grandes distances sous l'effet des vents, sont très nombreuses et difficiles à quantifier en raison de leurs masses négligeables [11]. Cette fraction parcourt l'appareil respiratoire jusqu'aux alvéoles pulmonaires [12]. Les particules proviennent par des sources naturelles et anthropiques (humaines).

I.4.2. Les sources des PM

I.4.2.1. Les particules issues de sources naturelles

Les particules peuvent être issues de sources naturelles telles que des feux de forêts ou autres type de végétation, de cendres volcaniques, d'embruns marins, de l'érosion des sols ou de sources végétales ou animales sous forme de débris ou de micro-organisme, les incendies peuvent générer des panaches de fumée qui sont responsables d'effet sur la santé, notamment d'affections respiratoires, les cendres volcaniques peuvent parcourir des kilomètres comme ce fut le cas lors de l'éruption de l'Eyjafjoll, volcan islandais en 2010.

Les embruns marins produisent des particules fines de sel marin qui vont se former lorsque le vent souffle à la surface des océans, les particules marines sont majoritairement composées de

chlorure de sodium (NaCl) et également de traces de magnésium (Mg) et de sulfate (SO₄) dans les régions côtières, les particules marines contribuent à 80% de la masse de PM₁₀.

Les particules terrigènes sont issues de l'érosion des sols ou de l'envolent poussières des sols, le vent va remobiliser les grosses particules qui vont sédimenter rapidement.

En retombant, les grosses particules vont effectuer un mouvement dit saltation c'est-à-dire qu'elles vont faire une série de sauts sur le sol finalement redescendre, ces mouvements vont entraîner la projection des fines particules dans l'air qui peuvent ensuite être transportées sur des longues distances.

Les poussières sahariennes par exemple, peuvent être retrouvées en Europe continentale, les micro-organismes participent également à cette pollution particulaire par l'émission de pollens, d'algues unicellulaires de spores de champignons, de bactéries ou encore des débris de plantes ou d'insectes et cette fraction biologique peut également causer des effets sur la santé.

I.4.2.2. Les particules issues de sources anthropiques

Leur apparition coïncide avec le début de l'ère industrielle. Les principaux polluants sont produits par la combustion de l'énergie fossile (charbon, pétrole, gaz naturel), par les industries principalement les usines métallurgiques et sidérurgiques, par les incinérations des décharges par la raffinerie de pétrole et la cimenterie, les transports routiers rejettent également une large palette de polluants et des particules en suspension.

Les émissions véhiculaires directes (combustion des carburants) constituent l'une des principales sources et représentent 20% des émissions de OC. Les véhicules diesel ont des facteurs d'émission d'un ordre de grandeur supérieur à ceux des véhicules essence catalysés.

Les véhicules essence non catalysés (aujourd'hui, pratiquement absents du parc automobile) ont des facteurs d'émissions 150 fois plus importants que les véhicules catalysés.

Le trafic véhiculaire est également responsable des émissions indirectes par la mise en suspension de débris de pneus, de poussières de bitume et de plaquettes de frein. Ces émissions sont potentiellement très importantes et leur contribution est estimée à près de 20%. Les combustions de bois sont aussi fortement émettrices de particules organiques (Contribution estimée à 21%). Les taux d'émissions sont variables et dépendent du type de combustible, de la nature de la combustion et du taux d'humidité.

Néanmoins, au niveau plan biomasse (écobuage, feux de savanes et de la forêt tropicale) constitue une source d'OC deux fois plus importante que celle liée aux combustions de combustibles fossiles. Les combustions de bois à usage domestique ne représentent alors, que

moins de 20% de l'OC émit par les combustions de biomasse. La combustion de charbon présente également de forts taux d'émissions de OC, mais sa très faible utilisation dans les villes des pays occidentaux ne fait pas de ce type d'émission une source prédominante. Par exemple, sa contribution a été estimée à moins de 0.2% dans une ville comme Los Angeles.

Les autres sources anthropiques potentiellement importantes sont les industries (industrie de pétrole, chimique, métallurgique...), la combustion du tabac et la combustion du gaz naturel [13].



Figure I.2. Les principales sources anthropiques telles que gaz d'échappement, fumées industrielles et la pollution nucléaire

I.4.2.3. La fumée de tabac

La fumée inhalée d'une cigarette contient plus de 4000 composés chimiques dont plus de 50 sont cancérogènes. La plupart des fumeurs l'ignorent, généralement, ils sont entendus parler de certaines substances, comme la nicotine et le monoxyde de carbone mais ils ne savent pas que la cigarette est une véritable petite usine chimique et ces multiples produits toxiques pénètrent dans votre organisme et y causent de gros dégâts.

Quelques exemples de substances : goudrons, monoxyde de carbone, nicotine, gaz irritants, radicaux libres, azote, benzopyrène, benzanthracène, cadmium, formaldéhyde, etc.... [14].

I.4.3. Effet des particules en suspension (PM) sur la santé

Les effets aigus et chroniques des particules en suspension sur la santé ont été largement étudiés pendant cinq décennies, depuis l'épisode de Londres en 1952 [15]. Les particules fines ont été liées à de nombreux effets néfastes sur la santé incluant une augmentation des hospitalisations et des visites aux salles d'urgence, et on a noté des difficultés respiratoires, une aggravation des maladies respiratoires et cardiovasculaires chroniques, une diminution de la fonction pulmonaire et une mortalité prématurée [16].

La toxicité des particules dépend principalement de leur taille et de leur composition. La zone de dépôt dans les voies respiratoires est fonction de la taille des particules inhalées (Figure I.3).

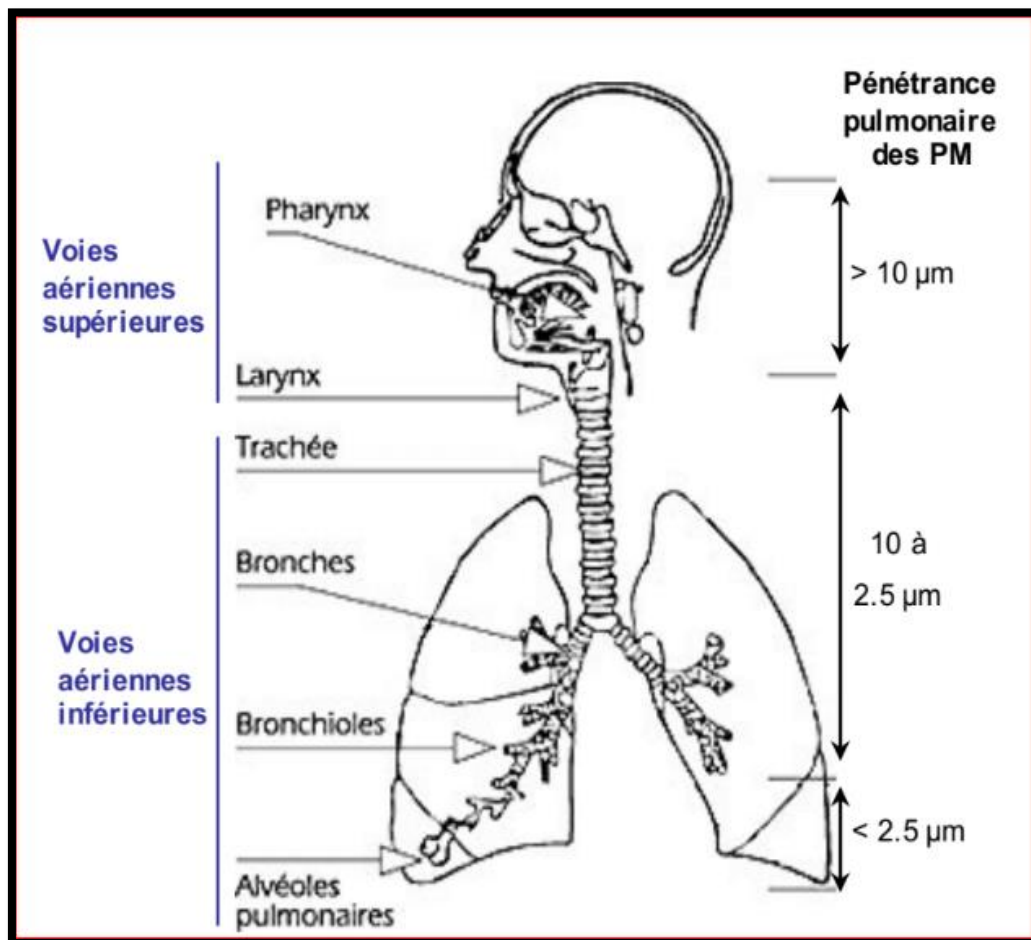


Figure I.3 : Appareil respiratoire et pénétration des particules (source CITEPA)

Plus leur diamètre est petit, plus elle pénètre profondément dans l'appareil respiratoire [17]. Les particules de plus de 10 µm sont retenues dans les voies respiratoires supérieures (nez et pharynx) et rapidement rejetées ;

- ❖ les particules de diamètre compris entre 2,5 et 10 μm ainsi qu'une fraction des particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm atteignent le segment trachéo-bronchique où elles sont généralement évacuées par des mécanismes naturels comme la toux ou la déglutition ;
- ❖ les particules de diamètre aérodynamique inférieur à 2,5 μm atteignent la structure pulmonaire constituée de bronchioles et d'alvéoles et pour les plus fines d'entre elles, peuvent passer la barrière sanguine et induire des effets sur les cellules de certains organes tels que les reins, le foie ou le cerveau ;
- ❖ les particules de taille inférieure à 1 nm se comportent comme un gaz et ressortent après inhalation.

On peut schématiquement classer les effets biologiques des particules en trois catégories : (1) réactions inflammatoires aiguës, (2) effets cancérigènes, (3) effets immun toxiques et allergiques. Les fines particules ($D_p < 2,5 \mu\text{m}$) jouent un rôle prépondérant dans les problématiques de santé publique et il est désormais admis que l'exposition à ces particules fines est associée à une augmentation de la mortalité [18]. De par leurs modes de formation, elles contiennent en effet une bien plus grande proportion de matière organique ce qui peut les rendre d'autant plus nocives qu'elles vont permettre la pénétration dans les voies respiratoire de composés toxiques comme certains acides ou hydrocarbures ayant des propriétés mutagènes et cancérigènes même à faibles concentrations.

I.5. Réglementation algérien, européenne et internationale sur les $\text{PM}_{2,5}$ et PM_{10}

En Algérie, l'article 3 du décret exécutif n° 06-138 du 5 avril 2006, réglemente les émissions des gaz, fumées, vapeurs, particules liquides ou solides, dans l'atmosphère; ainsi, les valeurs limites de ces rejets dans l'atmosphère sont fixées (Tableau I.2). L'article 7 stipule qu'en cas de défaillance susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites des rejets atmosphériques, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise, en réduisant ou, arrêtant si besoin, les activités concernées.

Les normes européennes portent sur les particules PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$. La politique européenne concernant les PM_{10} (1999/30/CE) prévoit d'imposer des limites plus strictes sur les villes et les gouvernements locaux et à partir du 1er Janvier 2010, les seuils de PM_{10} furent changés de la sorte :

- la moyenne journalière ne dépasse pas 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sur plus de sept jours par an
- la moyenne annuelle ne dépasse pas 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Cependant, les recherches épidémiologiques indiquent que les plus fines des particules sont plus nocives pour la santé. Dans cet esprit, la directive 1999/30/CE a également exigé la surveillance des taux des PM_{2,5}, obligeant les états membres à signaler les concentrations quotidiennes de ces particules à la Commission Européenne. Toutefois, comme on peut le constater, cette directive n'a pas fixé de seuils ou de pénalités pour les PM_{2,5}. Dix ans plus tard, la directive 2008/50/CE a établi des seuils de PM_{2,5} pour la première fois :

- 1). En 2020, les états membres doivent réduire leur indicateur moyen d'exposition des PM_{2,5} de 20%, en fonction de leurs niveaux de 2010. Cet indicateur doit prendre en compte les concentrations moyennes des années 2008, 2009 et 2010.
- 2). L'indicateur annuel d'exposition moyenne des PM_{2,5} des zones urbaines ciblées est fixé à 20 µg/m³, condition à remplir avant 2015.
- 3). Le niveau annuel moyen des PM_{2,5} ne doit pas excéder 25 µg/m³ dans toutes les zones ciblées ou pas ciblées, avant 2015.

En examinant les normes de l'union européenne, on constate que celles relatives aux PM_{2,5} sont moins strictes que celles concernant les PM₁₀. La limite annuelle de 25 µg/m³ n'est pas suffisamment stricte car, en Europe, de nombreuses zones urbaines sont déjà en dessous de cette valeur qui est en surplomb par rapport aux courbes épidémiologiques d'exposition-réponse [19].

L'OMS préconise une valeur annuelle de 20 µg/m³ pour les PM₁₀ et de 10 µg/m³ pour les PM_{2,5} [20]. Le seuil de 10 µg/m³ a été choisi pour représenter la plus faible concentration des PM_{2,5}, au-delà duquel, des effets significatifs sur l'espérance de vie des patients ont été observés, dans une étude de l'American Cancer Society. Cette valeur se situe ainsi, en-dessous des niveaux moyens engendrant des effets significatifs sur la santé, selon les études disponibles [21].

Tableau I.2 : Les différentes normes pour les PM₁₀ et les PM_{2,5}

	Algérie	Europe		US-EPA		OMS	
	PM ₁₀	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}	PM ₁₀	PM _{2,5}
Limite annuelle moyenne	50	20	25	n/d	15	20	10
Limite quotidienne moyenne	n/d	50	n/d	150	35	50	25
Jours de dépassement admissibles par année	n/d	7	n/d	15	n/d	n/d	n/d

I.6. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAPs

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques, souvent abrégés en HAP, sont des composés organiques dont la structure comprend au moins deux cycles aromatiques. Ils proviennent essentiellement des hydrocarbures présents dans les bruts pétroliers (HAP pétrogénique) ou des hydrocarbures produits par combustion incomplète (pyrolyse) de la matière organique riche en carbone (HAP pyrogéniques). Bien que la plupart des sources de HAP soient anthropiques, d'autres sources ponctuelles comme les feux de forêts et les volcans sont à l'origine d'une production de HAPs [22] font partie des premiers composés à avoir été identifiés comme cancérigènes et mutagènes. Ce sont des molécules relativement stables constituées d'atomes de carbone et d'hydrogène organisés en cycles aromatiques accolés entre eux. Compte tenu de leur stabilité dans l'environnement et de leur toxicité, 16 d'entre eux ont été déclarés selon la (figure 2) comme polluants prioritaires par l'US-EPA (agence de protection de l'environnement des états unis) et par l'EEA (agence de l'environnement européenne)[23].

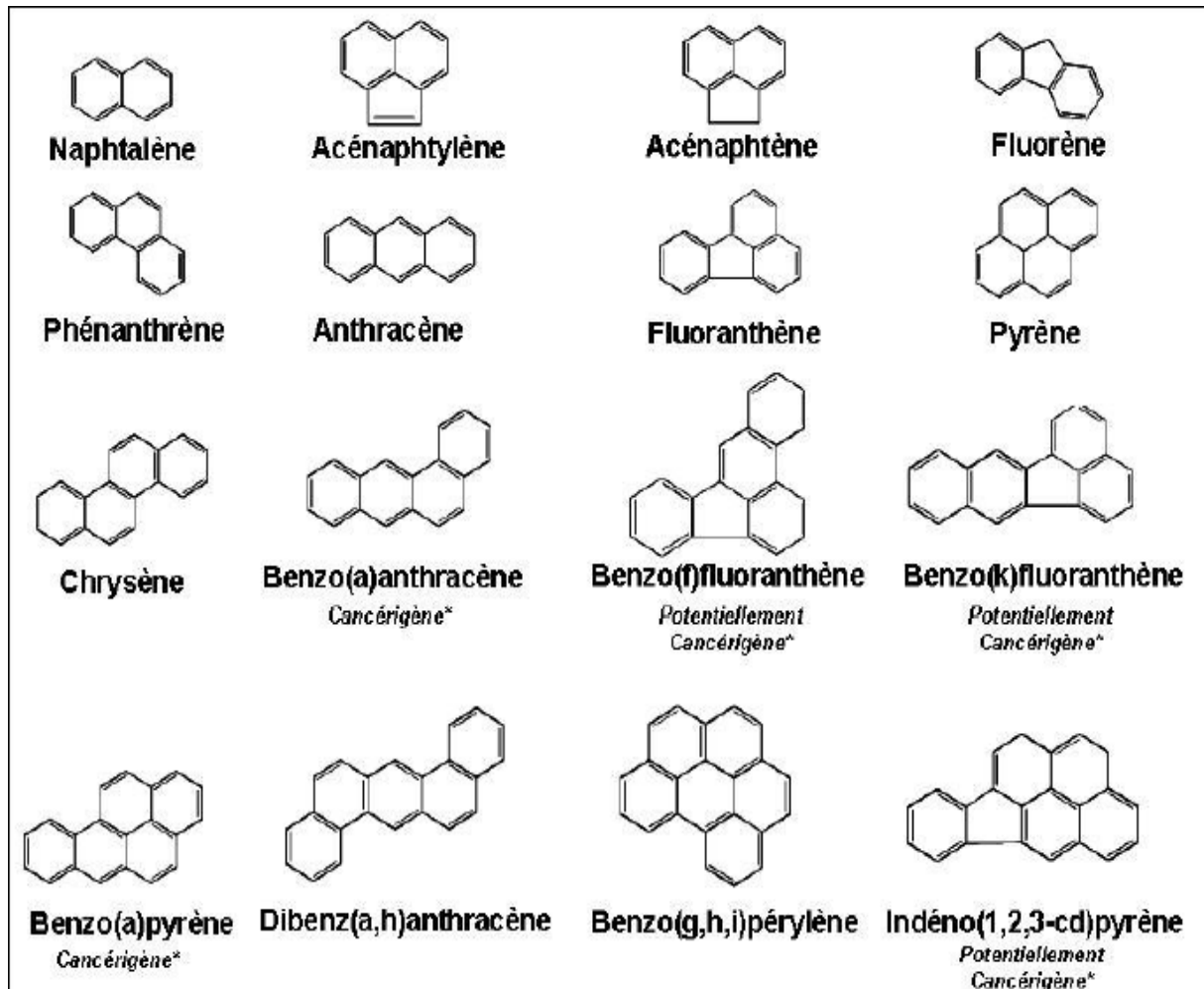


Figure. I.4: Les 16 HAPs les plus importants selon US-EPA.

I.6.1. Mécanismes de formation des HAPs

Les HAPs proviennent essentiellement de phénomènes de pyrolyse de la matière organique (combustibles fossiles, bois ...), ainsi que d'imbrûlés. L'importance relative des deux mécanismes dépend de la nature de la matière organique et des processus de combustion .

Le phénomène d'émissions de HAP provenant d'imbrûlés de la matière organique est prévisible, étant données les quantités de HAP déjà présentes dans les différents combustibles fossiles .Ces émissions ont d'ailleurs été facilement mises en évidence, grâce à l'utilisation de HAP traceurs .Les mécanismes conduisant à la formation de HAP par pyrolyse ne sont pas encore totalement connus. Ils semblent toutefois impliquer la fragmentation des substances organiques en composés instables, sous l'effet de la température [24]. Ces fragments, principalement des radicaux libres très réactifs, ont des temps de vie très courts. Une partie d'entre eux vont réagir avec l'oxygène présent pour former du CO₂ et de l'eau.

L'oxygène étant généralement insuffisant pour accomplir une oxydation totale, une partie de ces fragments vont réagir entre eux. La recombinaison de ces fragments va conduire lors du refroidissement à des composés organiques de plus en plus complexes [25]. Ces mécanismes autorisent la formation d'une grande variété de HAP de masse molaire comprise entre 78 (C_6H_6) et 1792 g.mol^{-1} ($C_{144}H_{64}$) [26]. Généralement, la nature et l'abondance des HAPs formés va dépendre de paramètres tels que la composition du combustible de base (le rendement de formation des HAP augmente avec la concentration d'aromatiques, d'alcènes cycliques, d'alcènes, et d'alcane), de la proportion d'oxygène, et de la température de combustion (plus la température est élevée, moins des HAPs alkylés seront formés[25]).

Un autre mode de formation des HAPs provient de la formation géologique des combustibles fossiles tels que le pétrole ou le charbon lors de la dégradation des substances organiques, à pression élevée et à température réduite (inférieure à $200 \text{ }^\circ\text{C}$). En raison de la température relativement basse, les HAP sont formés plus lentement et la proportion de HAP alkylés augmente dans l'atmosphère, l'ordre de grandeur des concentrations de HAPs est comprise entre quelques dizaines de pg.m^{-3} pour des concentrations de fond dans des zones reculées telles les pôles [27] et quelques dizaines, voire centaines de ng.m^{-3} dans les centres urbains [28]. On observe généralement des variations dans le temps et dans l'espace.

I.6.2. Caractéristiques physico-chimiques des HAPs

Les HAP sont des molécules non polaires, stables et à faible volatilité.

Ils sont donc hydrophobes et persistants dans l'environnement (DT50 dans les sols compris entre 2 à 10 ans). Lorsque leur masse moléculaire augmente, leur solubilité dans l'eau diminue. A l'inverse, leur solubilité dans les tissus gras ainsi que leurs points de fusion et d'ébullition augmentent avec la masse moléculaire [29] Les HAP ont un point de fusion supérieur à 100°C et un point d'ébullition élevé ($>300^\circ\text{C}$), une faible pression de vapeur (33 à $10\text{-}13 \text{ kPa}$ à 25°C) et une faible solubilité dans l'eau (de $1 \text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ à 1 mg.L^{-1}). Les valeurs des différents paramètres physico-chimiques des 16 HAP sont présentées dans le tableau 2. De par leur faible solubilité dans l'eau, les HAP présentent une forte affinité pour les matières en suspension dans l'eau et dans l'air [30]. Les HAPs de plus faible masse molaire (jusqu'à 4 cycles benzéniques) ont tendance à être présents sous forme gazeuse dans l'air ambiant, tandis que les HAP les plus lourds (au-dessus de 5 cycles) se trouvent plus souvent sous forme particulaire. Cette répartition gaz/particule entraîne un transport à longue distance des HAP dans l'atmosphère ainsi que leur ubiquité et persistance dans l'environnement.

Les principaux paramètres couramment utilisés pour prédire la distribution des composés organiques, dans les différents compartiments environnementaux sont :

- La pression de vapeur saturante ($P^{\circ}L$), qui reflète la volatilité et donc la capacité d'un composé à rester en phase gazeuse ou à se volatiliser.
- La constante d'Henry (H), qui est caractéristique de l'équilibre entre les phases gazeuses et aqueuse.
- Le coefficient de partage octanol-air (KOW), qui reflète l'affinité d'un composé pour la matière organique. Cet indice permet notamment de prévoir leur bioaccumulation. Les valeurs de ce paramètre sont présentées dans le tableau 2.

D'après les paramètres caractéristiques des HAPs, une fois émis dans l'atmosphère, ces composés vont avoir tendance à s'accumuler dans les différents compartiments solides de l'environnement (sol, sédiment, matières en suspension). L'analyse de carottes de sols, de glaces et de sédiments en différents points du globe confirme cette tendance. De plus, leur caractère lipophile leur permet d'être facilement transférés dans les différents compartiments de la chaîne alimentaire, et atteindre l'homme suivant des cycles de complexité variée (céréales-homme ; herbe-vache-lait-homme)[31].

Tableau I.3 : Propriétés physico-chimiques des 16 HAPs[29,32.22]

Composé	Symbole	N° CAS	Masse molaire (g/mol)	Constante H (Atm.m3/mol) à 25°C	P sat (Pa) à 25°C	Log Kow	Solubilité (mg/L)	Origine
Naphtalène	NAP	91-20-3	128,19	4,2. 10 ⁻⁴	33	3,37	31	pétrogénique
Acénaphtylène	ACY	208-96-8	154,21	1,2. 10 ⁻⁴	1,35	3,92	3,8	pétrogénique
Acénaphène	ACE	83-32-9	152,20	8,3. 10 ⁻⁵	4,14	4,00	16,1	pétrogénique
Fluorène	FLU	86-73-7	166,20	7,8. 10 ⁻⁵	4,5. 10 ⁻¹	4,18	1,9	pétrogénique
Phénanthrène	PHE	85-01-8	178,23	3,6. 10 ⁻⁵	5,7. 10 ⁻²	3,23	4,57	pétrogénique
Anthracène	ANT	120-12-7	178,23	3,9. 10 ⁻⁵	5,2. 10 ⁻²	4,54	4,5. 10 ⁻²	pétrogénique
Fluoranthène	FTH	206-44-0	202,26	1,0. 10 ⁻⁵	5,6. 10 ⁻³	5,23	2,6. 10 ⁻¹	mixte
Pyrène	PYR	129-00-0	202,26	9,1. 10 ⁻⁶	4,1. 10 ⁻³	5,18	1,3. 10 ⁻¹	mixte
Benz(a)anthracène	BaA	56-55-3	228,29	5,7. 10 ⁻⁶	2,3. 10 ⁻⁴	5,91	1,1. 10 ⁻²	mixte
Chrysène	CHR	218-01-9	128,29	5,7. 10 ⁻⁵	4,8. 10 ⁻⁵	5,65	3,3. 10 ⁻³	mixte
Benzo(b)fluoranthène	BbF	205-99-2	252,31	(-)	(-)	5,80	1,5. 10 ⁻³	pyrolytique
Benzo(k)fluoranthène	BkF	207-08-9	252,31	1,6. 10 ⁻⁷	4,1. 10 ⁻⁶	6,00	8.10 ⁻⁴	pyrolytique
Benzo(a)pyrène	BaP	50-32-8	252,31	4,5. 10 ⁻⁷	3,2. 10 ⁻⁶	6,00	3,8. 10 ⁻³	pyrolytique
Dibenz(ah)anthracène	D(ah)A	53-70-3	278,35	1,7. 10 ⁻⁹	8,1. 10 ⁻⁸	6,50	6. 10 ⁻⁴	pyrolytique
Benzo(ghi)pérylène	B(ghi)P	191-24-2	268,35	7,4. 10 ⁻⁷	1,1. 10 ⁻¹²	(-)	2,6. 10 ⁻⁴	pyrolytique
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	Ind(cd)P	193-39-5	276,33	3,0. 10 ⁻¹⁰	(-)	(-)	(-)	pyrolytique

I.6.3. Toxicité des HAPs : Propriétés cancérigènes et mutagènes

Les HAPs sont des molécules biologiquement actives, une fois absorbées par les organismes, elles se prêtent à des réactions de transformation conduisant à la formation d'époxydes. Ces époxydes peuvent avoir un effet toxique en se liant à l'ARN et l'ADN, provoquant des dysfonctionnements cellulaires menant au cancer. Ils peuvent aussi entraîner une diminution de la réponse du système immunitaire augmentant ainsi les risques d'infections [33].

Le benzo(a)pyrène est particulièrement toxique et ses effets cancérigènes ont été prouvés, le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) a réévalué les HAPs en 2006 et en a classé 16 parmi les substances cancérigènes, dont 5 sont possiblement mutagènes pour l'homme.

L'organisme humain peut assimiler les HAPs par trois voies :

- Respiratoire : en inhalant des poussières qui en contiennent, provenant essentiellement des gaz d'échappement et de la fumée du tabac.
- Digestive : en ingérant des aliments qui contiennent des HAP, en particulier les viandes et poissons fumés ou grillés, les huiles et graisses végétales ; une personne à l'alimentation équilibrée ingère en moyenne 235ng par jour de benzo(a)pyrène.
- Cutanée : par contact direct avec la peau ils sont cancérigènes, même à de très faible doses (une concentration en HAP associée à un risque de cancer est de seulement $9,7 \times 10^{-4} \mu\text{g/l}$) [34].

Les effets des HAPs sur la santé humaine sont plus ou moins délétères suivant la quantité absorbée, le mode et la durée d'exposition. L'homme peut être exposé par inhalation, par ingestion ou par contact direct à travers la peau. Les HAPs sont considérés comme étant cancérigènes et mutagènes. Plusieurs études ont montré que les HAPs (ou leurs métabolites) sont impliqués dans divers types de cancers chez l'Homme, comme le cancer du scrotum, de l'œsophage, de l'estomac, de la vessie et des poumons. Cependant, il est très difficile d'attribuer l'apparition de ces cancers seulement aux HAPs car les personnes atteintes sont souvent soumises à un mélange de polluants (POP et autres). De plus, les HAP sont mutagènes, c'est-à-dire qu'ils sont capables de léser des parties du génome, ce qui peut aussi avoir de fortes conséquences sur le développement fœtal. L'Union Européenne a choisi 6 HAPs les plus représentatifs de la contamination pour l'Homme, qui sont : FTH, BaP, BkF, BbF, B(ghi)P et I(cd)P

Tableau I.4 : Les HAPs cancérigènes et mutagènes pour l'homme [35].

HAP	Toxicité	Cancérogène	Mutagène	Rapporté dans
NAP	Modérée	Non confirmée		EPA-TSCA
AC	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
ACE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA
FLN	Faible		Constatée	EPA-TSCA, IARC
PHE	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
ANT	Modérée		Constatée	EPA-TSCA, IARC
FL	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
PY	Modérée	Non confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(a)A	Elevée	confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
CHR		confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(b)F		confirmée	Constatée	IARC
B(k)F		confirmée	Constatée	IARC
B(a)P	Elevée	confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC
B(e)P		Non confirmée	Constatée *	IARC
IP		confirmée	Constatée	EPA-TSCA, IARC
B(g,h,i)P		Non confirmée	Constatée	IARC
DB(a,h)A	Elevée	Confirmée	Constatée *	EPA-TSCA, IARC

* Mutagène pour l'homme

Partie II :

Echantillonnage et caractérisation de la
matière particulaire

II.1. Introduction

Les HAPs sont des molécules apolaires issues de la combustion incomplète de la matière organique dont certains sont cancérigènes, mutagènes et toxiques.

Les hydrocarbures aromatiques présents dans l'atmosphère peuvent se trouver à l'état gazeux ou associé aux particules. La distribution des HAPs dans la phase particulaire où gazeuse dépend de la pression de vapeur des composés. Les HAP avec de faibles pressions de vapeur, comme le benzo(a)pyrène ($7,5 \cdot 10^{-7}$ Pa à 25 °C), ont tendance à être adsorbés sur des particules, tandis que les hydrocarbures aromatiques à fortes pressions de vapeur, comme les BTEX ou le naphthalène ($1,1 \cdot 10^1$ Pa à 25 °C), se trouvent principalement en phase vapeur.

Il existe plusieurs techniques pour l'analyse des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) particulaires, le plus répandu est par la chromatographie en phase gazeuse CG/SM; alors que les HAPs gazeux en utilisant la technique de Désorption-thermique couplé à un chromatographie en phase gazeuse couplée et la spectrométrie de masse TD-CG/SM.

II.2. Procédures analytiques pour les HAPs

Deux difficultés majeures sont associées à l'analyse des HAPs provenant d'échantillons atmosphériques :

- 1) Ils sont présents à l'état de traces.
- 2) Ils sont inclus dans une matrice atmosphérique complexe, susceptible de gêner leur séparation et leur identification ultérieure. La quantification des HAPs atmosphériques nécessite donc des méthodes d'analyse particulièrement sensibles et sélectives. Les échantillons atmosphériques sont généralement prélevés sur un adsorbant pour les composés gazeux et sur un filtre, pour les composés en phase particulaire [36], Plusieurs étapes peuvent être nécessaires avant l'analyse.

II.2.1 Méthode d'échantillonnage

II.2.1.1 Echantillonnage actif

Les prélèvements d'air par échantillonnage actif consistent à faire traverser un débit d'air constant au travers d'un tube rempli d'adsorbant sur lequel les HAPs vont être piégés. Cette étape de concentration requiert l'utilisation d'une pompe et d'un régulateur de débit massique (RDM) pour piéger l'air à des débits de l'ordre de 20 à 200 ml. min⁻¹. Ce type

d'échantillonnage permet donc des prélèvements sur des périodes beaucoup plus courtes que les capteurs passifs. En revanche, il est nécessaire de disposer d'une source d'énergie à proximité. De plus le déploiement sur de grands espaces est plus compliqué et coûteux car chaque prélèvement requiert l'usage d'un RDM et d'une pompe.

Pour le piégeage des HAPs, un certain nombre de tubes aux côtes standardisées sont actuellement sur le marché et possèdent l'avantage d'être directement compatibles avec les unités de thermo-désorption commercialisées. Ainsi, l'adsorbant est inséré à l'intérieur de tubes aux dimensions 89 mm (3,5 in.) × 6,4 mm (1/4 in.) de diamètre externe × 5 mm de diamètre interne pour les tubes en acier inoxydable ou 4 mm pour ceux en verre. Ces derniers sont réutilisables une centaine de fois. Les adsorbants peuvent être utilisés seuls ou en mélange (3 à 4 adsorbants différents maximums). La quantité d'adsorbant introduite varie entre 100 et 600 mg et dépend de la densité de l'adsorbant, de l'application en vue ainsi que du diamètre interne du tube.

II.2.1.2 Echantillonnage passive

L'échantillonnage passif se base sur le principe physique de la diffusion des molécules en phase gazeuse dans l'air et leur piégeage sur un adsorbant. L'air pollué traverse ainsi un adsorbant sans qu'une pompe ne l'aspire à travers. Un dispositif d'échantillonnage passif permet d'évaluer la masse d'un polluant piégé; cette masse étant reliée à la concentration dans l'air par la loi de Fick, qui fait intervenir la durée d'exposition. La durée d'exposition des tubes est en général de 7 heures, mais peut s'étendre sur plusieurs semaines; elle est donc relativement chronophage et donne uniquement une valeur moyenne de la concentration intégrée sur la durée d'exposition. Ainsi, il n'est pas possible de mettre en évidence des pics de concentration.

En revanche, cette méthode possède l'avantage d'être peu coûteuse (à condition de faire un nombre limité d'analyses), relativement rapide et ne nécessite aucune source d'énergie pour sa mise en fonctionnement. Elle est donc souvent utilisée à grande échelle et permet une couverture de l'espace importante. Leur utilisation nécessite donc une étape préliminaire de calibration afin de déterminer les valeurs de débits d'échantillonnage pour chaque composé en fonction de l'adsorbant choisi.

Les capteurs passifs les plus répandus sont les tubes à symétrie radiale (Radiello); ils sont utilisés notamment pour le piégeage des HAPs. Les débits d'échantillonnage des tubes à diffusion radiale sont de l'ordre de plusieurs dizaines de mL.min⁻¹ de par la surface de contact

entre l'air et l'adsorbant. L'échantillonnage à diffusion axiale permet, quant à lui, des débits d'échantillonnage de quelques mL.min⁻¹[37].

II.2.2. Méthodes d'extraction

L'extraction permet d'isoler les composés à étudier de la matrice de prélèvement (filtre ou adsorbant) et de les transférer dans un solvant approprié à la technique d'analyse. L'étape d'extraction est considérée comme l'étape la plus délicate lors de la préparation de l'échantillon. En effet, il faut extraire le composé le plus efficacement possible tout en minimisant la co-extraction de composés potentiellement interférents. La sélection du (ou des) solvant utilisé est effectuée en fonction des propriétés physico-chimiques des composés à extraire. Elle constitue un point capital pour améliorer le rendement et la sélectivité de l'extraction. Les techniques souvent utilisées sont : l'extraction aux ultrasons et l'extraction par Soxhlet. Plusieurs techniques alternatives ont été développées afin de réduire la quantité de solvant utilisé, d'optimiser les temps d'extraction, et d'améliorer la reproductibilité de la méthode. Parmi elles, on citera l'extraction en fluide supercritique (SFE), et l'extraction assistée par micro-ondes focalisées (MOF), ou encore l'extraction accélérée au solvant (ASE). La désorption thermique est plus spécifique à l'analyse (GC-MS) et à l'adsorbant utilisé (Tenax TA) [38].

II.2.2.1. Extraction au soxhlet

Le soxhlet est une technique apparue en 1879, elle a été développée par Franz von Soxhlet pour l'extraction de lipides à partir d'une matrice solide. Le soxhlet est une méthode d'extraction utilisant (i) la solubilité (même limitée) des composés cibles dans un solvant organique pour les extraire d'échantillons solides et (ii) l'insolubilité du reste de l'échantillon dans le solvant choisi.

Les vapeurs de solvants sont condensées par le système de refroidissement afin de retomber dans la chambre contenant l'échantillon. Une partie des analytes cibles sont transférés de la matrice vers le solvant chaud. Le solvant se charge en composés d'intérêt puis est recyclé pour un nouveau cycle de distillation. A chaque cycle, le solvant se concentre en composés d'intérêt et le processus peut s'étendre sur plusieurs heures ou journées. La partie du solide

non soluble dans le solvant reste dans la chambre d'extraction et peut ainsi être facilement éliminée, sans étape supplémentaire de filtration (figure. II.1).

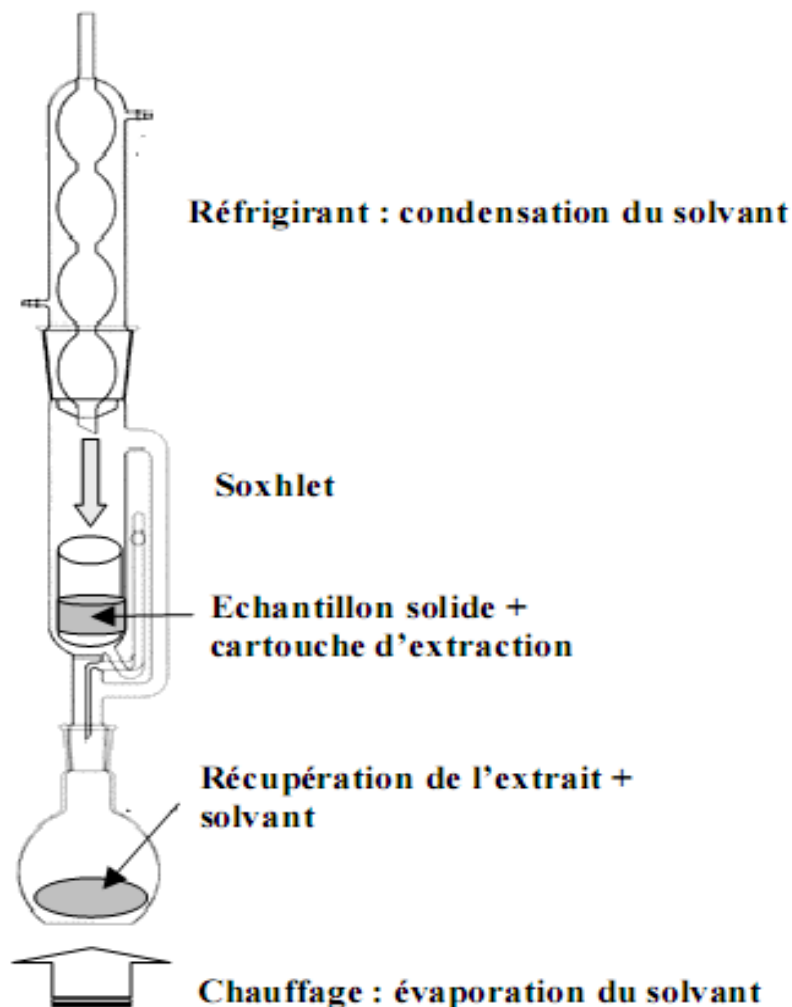


Figure. II.1. L'extraction par soxhlet.

L'extraction des échantillons est généralement réalisée au point d'ébullition du solvant et sur de longues périodes. Ces conditions sont susceptibles d'entraîner une décomposition thermique des analytes, si les composés ciblés sont thermolabiles, la technique est difficile à automatiser et est limitée à la sélectivité des solvants, le soxhlet est une méthode simple utilisant un appareillage peu coûteux qui peut être réutilisé des variantes à l'extraction conventionnelle par soxhlet permettent de réduire la durée et la quantité de solvant grâce à l'utilisation de hautes pressions (de 7×10^6 à 10^7 Pa), d'ultrasons ou de micro-ondes. L'équipement Soxhlet peut également être mis en place afin d'automatiser la procédure en combinant la solubilisation des analytes dans le solvant chaud, le rinçage pour l'extraction

des composés solubles, la distillation et la récupération du solvant et le séchage pour concentrer les résidus d'extraction.

II.2.2.2. Extraction assistée par les ultrasons (UAE)

L'extraction assistée par les ultrasons (UAE) est généralement utilisée pour des échantillons solides. L'échantillon placé dans un solvant d'extraction est soumis à des ondes de pression acoustiques ayant des fréquences généralement autour de 20 kHz. L'utilisation des ultrasons induit une augmentation de la pression et de la température dans le milieu ce qui favorise la pénétration du solvant dans la matrice et améliore la solubilité et la diffusivité des analytes vers le solvant. L'utilisation des ultrasons engendre un déplacement de l'équilibre qui permet de réduire la durée d'extraction. L'(UAE) est une procédure dont l'automatisation est difficile mais qui permet l'extraction des analytes thermolabiles qui sont éventuellement dégradés par les conditions appliquées au moyen d'un Soxhlet.

L'(UAE) à été utilisée pour l'extraction des HAPs , Les solvants organiques utilisés sont les mêmes que dans le cas du Soxhlet : acétone, acétonitrile, cyclohexane, hexane, dichlorométhane, benzène-méthanol, méthanol. Néanmoins, le choix du solvant approprié dépend de la matrice.

Pour l'extraction des HAPs adsorbés sur des particules urbaines, Les durées d'extraction sont généralement comprises entre 15 min et 2 h et de son efficacité d'extraction comparable, voire supérieure à l'extraction au Soxhlet.

II.2.2.3. Extraction assistée par les micro-ondes focalisées (MOF)

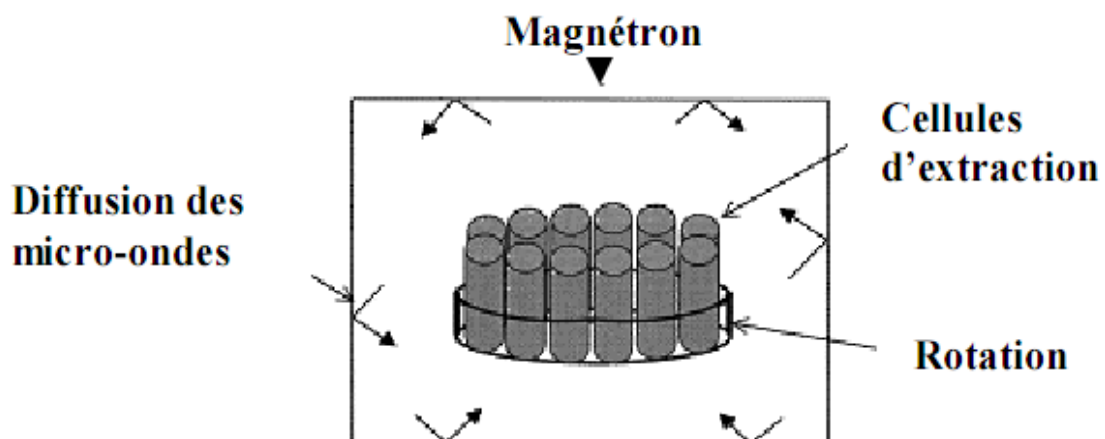
L'utilisation de l'énergie des micro-ondes pour la procédure d'extraction a été pour la première fois décrite au milieu des années 1980 par Ganzler et al. pour l'extraction de divers composés dans des produits alimentaires tels que les agrumes, les plantes aromatiques ou les céréales. La MAE est particulièrement adaptée aux échantillons solides qui sont placés dans un solvant et soumis aux micro-ondes. Les micro-ondes sont des rayonnements électromagnétiques non ionisants dont les fréquences varient de 300 MHz à 300 GHz. Les rayonnements chauffent le milieu par la rotation des dipôles et la conduction ionique. La chaleur apportée au milieu d'extraction permet la dissolution et le transfert des analytes dans

le solvant. La procédure MAE utilise une quantité faible de solvant (entre 6 et 30 ml) et la durée d'extraction est plus courte (généralement entre 5 et 15 min) que lors d'une extraction par Soxhlet. Les principaux paramètres susceptibles d'influer sur le rendement d'extraction sont le choix du solvant et le temps d'extraction ainsi que la quantité d'échantillon [39].

L'emploi des micro-ondes peut permettre de diminuer le temps d'extraction (jusqu'à 10 à 20 minutes), ainsi que les volumes de solvants (jusqu'à 15 à 30 ml). Les solvants utilisés doivent avoir un moment dipolaire afin de pouvoir absorber l'énergie des micro-ondes et de la transformer en chaleur, ou un mélange de solvants polaire et apolaire (acétone-hexane) sont efficaces car ils sont suffisamment polaires pour être chauffés par les micro-ondes et ont une bonne affinité pour les HAPs.

L'application des micro-ondes utilise actuellement deux technologies, l'extraction à pression atmosphérique (Focused Microwave Assisted Extraction) et l'extraction à pression et température contrôlées (Pressurized ou Diffused MAE) (Figure II.2)

Les 2 techniques précédentes donnent des résultats équivalents pour l'extraction des HAPs la FMAE ne permet d'extraire que 4 échantillons simultanément alors que Le système clos (DMAE) permet cependant l'extraction simultanée de 14 échantillons à la fin Cette méthode a donné des rendements d'extraction équivalents à ceux obtenus avec le Soxhlet.



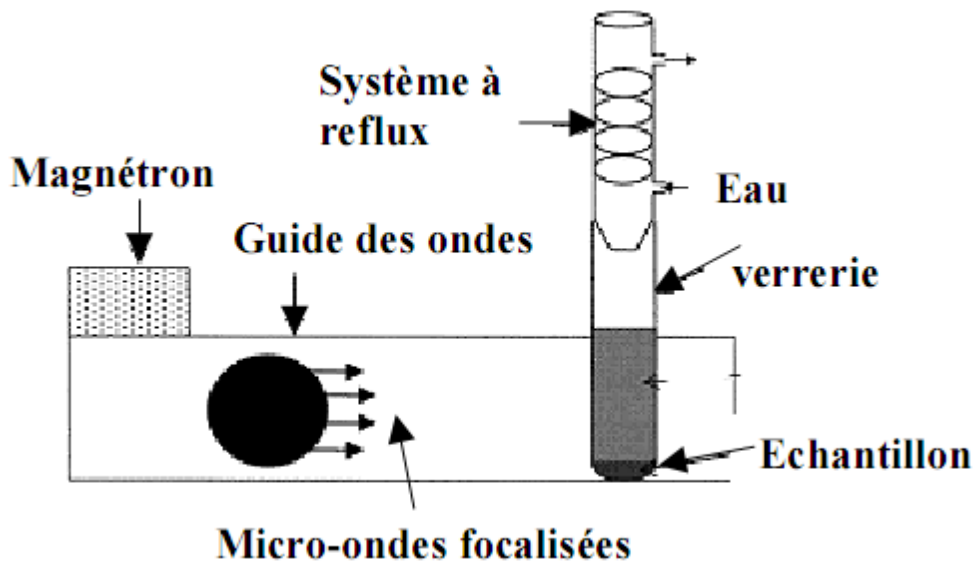


Figure. II.2. Schéma de l'extraction par micro-ondes : système pressurisé (DMAE) (haut) et système à pression atmosphérique (FMAE) (bas)

II.2.2.4. Désorption thermique

En utilisant cette technique quand l'analyse est réalisée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse, l'avantage de cette technique représentée par la possibilité de coupler désorption thermique et chromatographie en phase gazeuse donc la limitation des étapes de préparation de l'échantillon, inconvénients de cette technique est que le choix de l'adsorbant est limité par sa résistance aux hautes températures (jusqu'à 350°C pour doit être stable)

Cette technique offre des rendements proches de 100% pour les HAPs plus légers que le benz(a)anthracène, Toutefois, en raison de sa faible capacité d'adsorption, l'utilisation de cette technique pour des prélèvements atmosphériques est limitée.

II.2.2.5. Extraction en fluide supercritique (SFE)

L'extraction en fluide supercritique (Figure II.3) exploite les propriétés d'un gaz liquéfié.

Le CO₂ est le fluide le plus couramment utilisé en raison de son point critique bas (Température critique de 31,3 °C et pression critique de 73 bars), et de son caractère non toxique et non-inflammable. En raison de sa grande diffusivité et de sa faible viscosité, le transfert de matière de l'échantillon solide est amélioré. Cette technique a été notamment montré que l'augmentation de la température 200°C, l'ajout de solvants tels que le méthanol ou le toluène, ou l'utilisation d'un fluide alternatif tel que des oxydes nitreux, de l'eau, ou du

chlorodifluorométhane (CDFM) permettent d'améliorer significativement les rendements d'extraction. Pour les HAPs, cette technique donne actuellement des résultats équivalents à l'extraction au Soxhlet, à l'exception de l'indéno (1,2,3-cd) pyrène et du dibenz (a,h)anthracène. Plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour l'extraction de HAP gazeux piégés sur une cartouche de PUF ou pour l'extraction de particules. Cette technique présente l'avantage de pouvoir se coupler directement avec les techniques chromatographiques comme la GC ou la chromatographie supercritique. Elle peut permettre d'éviter l'étape de concentration de l'échantillon, étant donné les faibles volumes de solvant requis (10 ml).

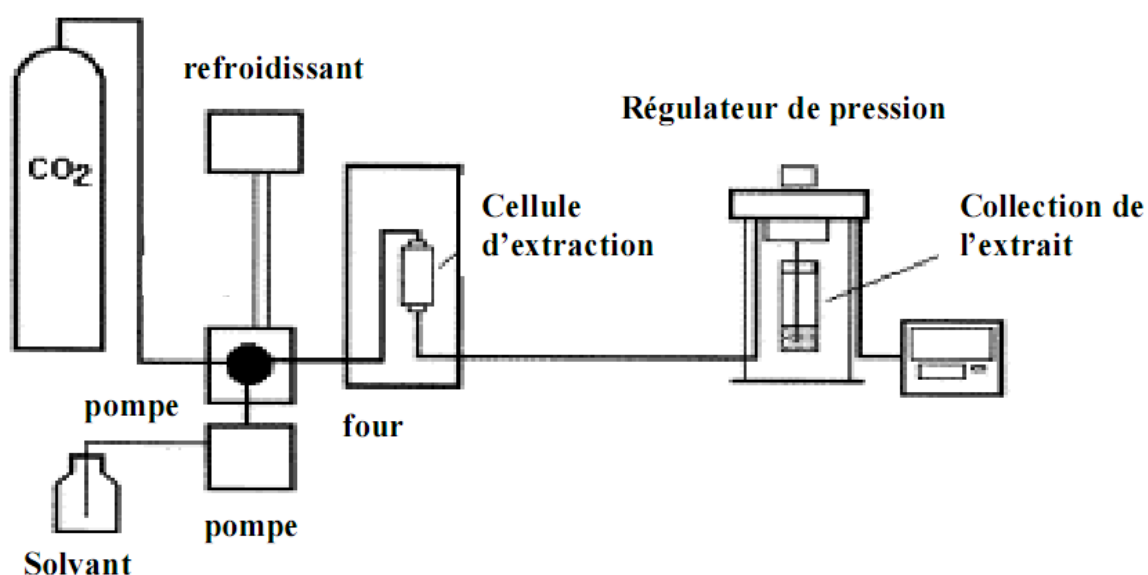


Figure. II.3. Schéma du système à extraction sous fluide supercritique

II.2.2.6. Extracteur de solvant accéléré ASE (Accelerated Solvent Extractor)

L'extracteur de solvant accéléré (ASE) a été introduite en 1995 et approuvée par l'US-EPA, cette méthode également appelée PFE (Pressurized fluid extraction), l'extraction effectuée dans des conditions de température et de pression élevées (pour les HAPs température de 100°C et pression de 140 bars, US EPA 3545). La combinaison d'une température et d'une pression élevées permet d'augmenter la vitesse de diffusion du solvant au travers des interstices de la matrice, d'augmenter la désorption des composés adsorbés, et d'accroître le pouvoir de solvation du solvant tout en évitant les phénomènes d'ébullition. Ces conditions accélèrent le processus d'extraction (le temps de l'extraction est de 5 à 15 minutes), avec une utilisation minimale de solvant (15 ml de solvant par échantillon, généralement un mélange acétone

dichlorométhane ou acétone-hexane). De plus, l'automatisation de la méthode permet d'effectuer jusqu'à 24 extractions successives, (ASE 200, Dionex) dans des conditions de parfaite reproductibilité.

Les rendements d'extraction obtenus pour diverses matrices (sédiments marins SRM 1941a, SRM 1944 ; tissu de moules SRM 2974 ; particules atmosphériques SRM 1649a) sont de 100% et sont comparables aux rendements des méthodes d'extraction par SFE, Ultrasons et Soxhlet. Pour l'extraction des HAPs de masse molaire élevée associé aux particules diesel (SRM 1650 et SRM 2975), cette méthode a donné des rendements supérieurs à ceux obtenus avec un Soxhlet.

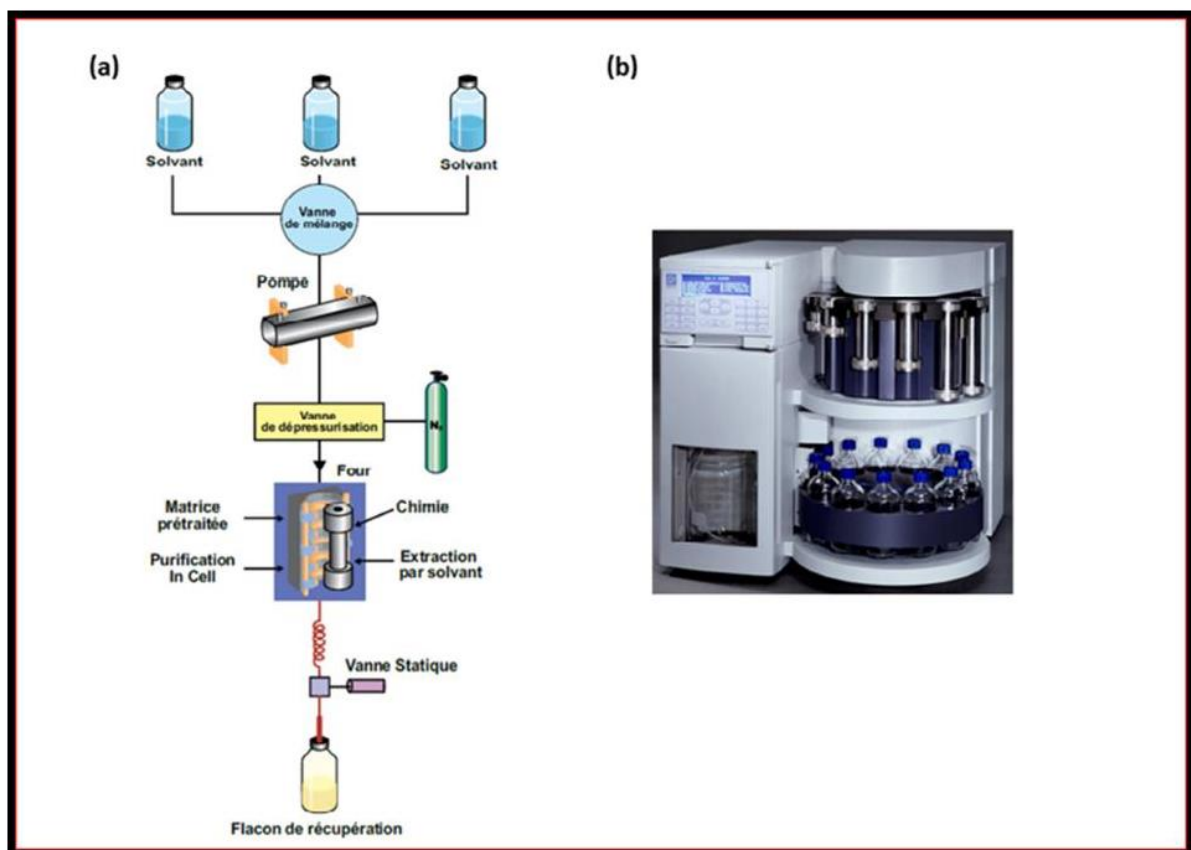


Figure. II.4. (a) Principe de fonctionnement de l'ASE et (b) photographie du système ASE 300 de chez Dionex (Thermo Fisher Scientific)

II.2.2.7. Comparaison entre les différentes techniques d'extraction

La comparaison entre les différentes techniques d'extraction est résumée dans le Tableaux cidessous [40,41] :

Tableau II.1 : Comparaison des techniques d'extractions

Méthode d'extraction	Quantité de solvant	Temps d'extraction
Soxhlet	200 à 500 ml	3 à 48 heures
SFE	8 à 50 ml	30 à 120 minutes
Micro-ondes	25 à 50 ml	30 à 60 minutes
Ultrasons	100 à 300 ml	30 à 60 minutes
ASE	10 à 40 ml	12 à 18 minutes

Une nouvelle technique d'extraction avec solvant assistée par micro-ondes a été appliquée et comparée à la méthode conventionnelle d'extraction avec solvant au Soxhlet, ainsi qu'à la méthode d'extraction par solvant accéléré.

Les résultats obtenus ont montré que si d'un point de vue qualitatif aucune différence n'était perceptible, entre les cinq techniques d'extraction, d'un point de vue quantitatif

Des études par « Standard Reference Materials » (SRM) doivent être effectuées pour établir une corrélation entre les trois méthodes d'extraction dans le but de rendre la méthode ESAM (Extraction avec Solvant Assistée par Micro-ondes) méthode alternative aux deux compte tenu des temps courts dans l'extraction.

II.2.3. Méthodes de la concentration

En raison de la faible quantité des HAPs dans l'échantillon atmosphérique, il est nécessaire donc de concentrer l'extrait obtenu, la concentration de l'échantillon est effectuée en deux étapes :

La première étape de pré-concentration a l'évaporateur rotatif pour concentrer l'échantillon d'un facteur 10 à 50 et atteindre un volume 5 à 10 ml, et la deuxième étape de concentration plus douce à température et à pression atmosphérique sous flux d'azote. Le volume obtenu est de l'ordre du millimètre.

L'étape de concentration par évaporation du solvant peut s'accompagner des pertes de composés. Pour minimiser les pertes induites par l'étape d'évaporation du solvant à l'évaporateur rotatif, des appareillages permettent de travailler à pression et température contrôlée. Généralement, la température du bain-marie est de l'ordre de 40°C. La pression fixée dépendra du solvant utilisé.

II.2.4. Méthodes de la purification

L'étape de purification permet d'éliminer une partie des composés co-extraits (comme par exemple les alcanes) pouvant représenter une source potentielle de bruit de fond lors de l'analyse. La méthode couramment utilisée pour les HAPs est la purification sur cartouche dite **Solid Phase Extraction (SPE)**. La nature de la cartouche SPE est choisie pour retenir préférentiellement les composés à isoler. Pour les HAPs, différents matériaux ont été testés, et les plus efficaces sont les cartouches en silice type phase normale C18. Différents solvants d'éluion, d'affinité croissante pour les HAPs vont passer successivement au travers de la colonne. Les HAPs sont typiquement recueillis par du dichlorométhane ou du cyclohexane.

Cette technique de purification est simple et efficace. Toutefois les cartouches disponibles sur le marché utilisent un support plastique pour contenir la silice. Celui-ci peut être une source de contaminations provenant de sa dissolution partielle suite au passage des différents solvants. Il est donc conseillé de fabriquer soit même ces cartouches, en utilisant comme support un matériau plus inerte comme le verre ou le téflon.

Il existe plusieurs méthodes instrumentales pour la détection et la quantification des composés organiques. Les plus utilisées sont : la chromatographie gazeuse couplée à un détecteur FID (GC-FID) ou à un spectromètre de masse (GC-MS), et la chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) avec un détecteur à fluorescence. Le choix de la technique dépend bien entendu des objectifs à atteindre ainsi que du type de composé à étudié [38].

II.2.5. Analyse des HAPs particuliers par CG/SM

Pour l'analyse et la séparation des HAPs en utilisant la chromatographie en phases gazeux couplée à la spectroscopie de masse, La chromatographie en phase gazeuse est apparue en 1952 grâce aux travaux de Martin et Synge, en Angleterre, et de Berton, en France. Cette technique chromatographique consiste à séparer des composés volatils selon leur affinité avec une phase stationnaire. La phase mobile permettant d'entraîner les composés vers le détecteur est un gaz de faible viscosité, généralement de l'azote, de l'hydrogène ou de l'hélium.

II.2.5.1. Principe de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM)

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation de différents composés présents dans une solution. La phase mobile est un gaz inerte (le plus souvent H₂ ou He). Le mélange

à analyser est introduit dans le circuit gazeux par vaporisation dans une chambre d'injection. La vapeur formée circule dans la colonne capillaire au contact de la phase stationnaire. Les constituants du mélange à séparer se partagent entre le gaz vecteur et la phase stationnaire sur laquelle ils s'adsorbent.

La colonne placée dans un four à température programmable, est chauffée progressivement. Le gaz vecteur entraîne progressivement les molécules à séparer en fonction de leur taille et de leur polarité. Les molécules, partiellement ou entièrement résolues par l'analyse chromatographique, sont amenées dans la source d'ionisation du spectromètre de masse grâce à la ligne de transfert chauffée. Le spectromètre de masse est constitué d'une chambre d'ionisation dans laquelle des filaments génèrent un faisceau d'électrons de 70eV. Ce faisceau va bombarder les molécules permettant en proportion variable soit uniquement leur ionisation ou bien leur fragmentation et ionisation. Les ions sont focalisés, accélérés et passent dans l'analyseur du spectromètre de masse qui est un quadripôle puis détecté par électro multiplicateur [42].

II.2.5.2. Les colonnes en chromatographie en phase gazeuse

En GC, la séparation des analytes est quasi-exclusivement réalisée au moyen de colonnes capillaires. Les colonnes capillaires sont généralement constituées de quartz fondu (silice très pure) et entourées d'une gaine de polymère souple. Elles mesurent entre 10 et 100 m de longueur et leur diamètre interne varie de 0,10 à 1 mm. La phase stationnaire, d'épaisseur comprise entre 0,05 et 5 μm est greffée sur les parois de la colonne.

Le type de greffage appliqué à la phase stationnaire est susceptible de modifier la polarité de la colonne. Les phases stationnaires peu polaires possèdent un squelette à base de poly siloxane. Les moins polaires d'entre elles sont constituées à 100 % de di méthyl siloxane; elles sont retrouvées sous le nom de DB-1, OV101, SE-30 selon les fournisseurs.

La séparation des analytes est globalement réalisée selon un ordre croissant des températures d'ébullition des analytes.

L'apport de groupement phényle augmente sensiblement la polarité en modifiant les caractéristiques de rétention. Les plus courantes pour la séparation des hydrocarbures aromatiques sont de type 95 % méthyl – 5 % phényle poly siloxane (DB5, HP-5).

Le greffage au moyen de groupements cyanopropyl confère une polarité relativement importante à la phase stationnaire. Les phases de polarité importante sont généralement

constituées de polyéthylèneglycol (DB 20, Carbowax, ...), elles permettent des séparations d'analytes possédant de grandes différences de polarité mais sont aussi reconnues pour leur faible résistance aux températures élevées (250 °C).

II.2.5.3. La phases stationnaires en chromatographie en phase gazeuse

Pour la séparation des HAP est d'autres résidus à l'état de traces les colonnes les plus fréquemment utilisées contiennent une phase stationnaire avec 5% phényl-95% méthyl poly siloxane (type DB-5, HP-5, ...)[43]. La faible polarité de cette phase stationnaire permet une séparation appropriée des HAP qui possèdent une large gamme de température de vaporisation. De plus, les colonnes dont les phases stationnaires sont composées de poly siloxane engendrent un bruit de fond faible même lors de l'utilisation de températures élevées (> 300 °C) ou de détecteurs peu sélectifs tels que le détecteur à ionisation de flamme (FID). Néanmoins, des temps d'analyses longs sont souvent nécessaires pour obtenir une séparation des HAP ayant des masses moléculaires élevées. L'interaction forte de ces composés très hydrophobes, tels que le di benzopyrène, avec la phase stationnaire apolaire provoque l'élargissement des pics et donc des problèmes de sensibilité.

Selon le choix de la colonne, par exemple avec une colonne 5% phényl-95% méthyl poly siloxane, la séparation de certains HAP isomères de HAP lourds peut s'avérer difficile, car les pics se chevauchent et ne peuvent pas être résolu par spectrométrie de masse [44,45]

Cinq groupes de HAP présentent ces problèmes de résolutions, ce sont [46] :

- le dibenzo(ah)anthracène (DBahA) et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP)
- le benzo(b)fluoranthène (BbFA), le benzo(j)fluoranthène (BjFA) et le benzo(k)fluoranthène (BkFA)
- le cyclopenta(cd)pyrène (CPcdP), le benzo(a)anthracène (BaA) et le chrysène (CHR)
- le chrysène (CHR) et le triphénylène
- le dibenzo(ac)anthracène et le dibenzo(ah)anthracène (DBahA).

II.2.5.4. Détection par chromatographie en phase gazeuse

Suite à la séparation en GC, les hydrocarbures aromatiques vont pouvoir être détectés, le principal détecteur couplé à la GC est le spectroscopie de masse.

II.2.5.5. Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse a été couplée pour la première fois à la chromatographie en phase gazeuse en 1950 grâce aux travaux de Roland Gohlke et Fred McLafferty. Différents modes d'ionisation et détecteurs, présentés ci-après, peuvent être utilisés lors du couplage de la chromatographie en phase gazeuse avec le spectromètre de masse.

La détection en masse donne des résultats plus sélectifs et généralement plus sensibles qu'avec une détection par ionisation de flamme (FID).

La sensibilité de la détection en masse peut être améliorée par l'utilisation du mode de sélection d'ion (SIM : single ion monitoring) de l'analyseur de masse. En mode SIM la détection est limitée à des ratios masse/charge préalablement sélectionnés et non à une détection de l'ensemble des spectres de masse, ce qui permet d'améliorer la sensibilité de la détection. Les études menées en GC-MS sur les hydrocarbures aromatiques met en oeuvre, pour la plupart, le mode SIM [47,48].

II.2.5.6. Ionisation électronique (EI)

L'ionisation électronique (EI) a été inventée par Dempster en 1918 et a été la première source d'ions utilisée en spectrométrie de masse. L'ionisation des molécules s'effectue dans une chambre maintenue sous vide d'air. Un filament (rhénium ou tungstène) émet des électrons qui sont ensuite mis en mouvement vers une anode par l'application d'une différence de potentiel (5 à 100 V). Cette différence de potentiel est fixée pour la plupart des sources d'ionisation électronique à 70 V (énergie des électrons à 70 eV) afin de produire des fragmentations en masse reproductibles.

L'ionisation par impact électronique (EI) est la méthode la plus répandue pour les hydrocarbures aromatiques. L'EI est notamment appliquée à l'ionisation des HAP dans des matrices environnementales et alimentaire [49, 48,50].

II.2.5.7. Ionisation chimique (CI)

L'ionisation chimique (CI) a été observée pour la première fois par Thomson en 1913 mais la source d'ions par ionisation chimique n'a été développée qu'à partir de 1966 par Field.

L'ionisation chimique utilise un impact électronique pour ioniser un gaz réactif tel que le Méthane, le butane, l'ammoniac ou un liquide réactif tel que le méthanol, l'acétonitrile ou le dichlorométhane. Les molécules ainsi ionisées vont ensuite pouvoir échanger des charges

avec les analytes présents dans la source. L'ionisation chimique est une méthode d'ionisation douce qui génère principalement des cations pseudo-moléculaire.

L'ionisation chimique peut s'appliquer aux hydrocarbures aromatiques avec des ions positifs ou négatifs.

En utilisant le mode positifs pour les HAPs avec l'ammoniac comme gaz réactifs, Cependant, cette méthode ne permet pas de discerner le benzo(b)fluoranthène du benzo(k)fluoranthène [51]. Le mode négatif de l'ionisation chimique utilisant le méthane comme gaz réactif pour la différenciation d'isomères tels que le benzo(a)pyrène et le benzo(e)pyrène ou le fluoranthène et le pyrène est impossible au moyen de cette méthode.

II.2.6. Analyseurs de masse mis en oeuvre lors du couplage avec la chromatographie en phase gazeuse

Les analyseurs de masse les plus utilisés lors du couplage avec la GC sont le quadripôle (Q), le triple quadripôle (QqQ) et la trappe ionique (IT).

II.2.6.1. Quadripôle (Q)

Le principe du quadripôle a été présenté pour la première fois par Paul et Steinwedel dans les années 1950. L'analyseur quadripolaire est constitué de quatre électrodes soumises à un potentiel afin de créer une différence de potentiel entre les 2 paires d'électrodes. Seuls les ions ayant une trajectoire stable dans le champ électrostatique quadripolaire peuvent progresser jusqu'à l'analyseur et être détectés. Le principe du quadripôle est également utilisé dans le cas des analyseurs de masse de type triple quadripôle et trappe ionique.

Le quadripôle (Q) est un analyseur très utilisé pour l'analyse des HAP dans diverses matrices alimentaires et environnementales [52,53].

II.2.6.2 Triple quadripôle (QqQ) et trappe ionique (IT)

Les analyseurs de type triple quadripôle (QqQ) et trappe ionique (IT) utilisent le même principe que le quadripôle (Q).

De plus, une étude bibliographique indique qu'aucune différence significative entre les performances des analyseurs Q, QqQ et IT n'a pu être montrée pour les HAP, avec des limites de détections généralement inférieures au ppb [54].

II.2.7. Analyses des HAPs gazeux par désorption-thermique couplé à un chromatographie en phase gazeuse couplée et la spectrométrie de masse TD-CG/SM

II.2.7.1. Principe général de la thermo-désorption

La thermo-désorption est une technique qui permet l'extraction de HAPs piégés sur une matrice non volatile (adsorbant) sous l'effet d'une augmentation en température de la matrice placée sous flux de gaz inerte (figure II.5). Les HAPs extraits sont ensuite transférés et focalisés sur un piège, le plus souvent placé à basse température, constitué d'un ou plusieurs adsorbants séparés par de la laine de verre ou de quartz. Le refroidissement du piège s'effectue grâce à un système à effet Peltier qui permet de piéger à des températures sub-ambiantes. A partir du chauffage de ce dernier, les analytes sont conduits en tête de la colonne CG pour l'analyse, par l'intermédiaire d'une ligne de transfert (silice désactivée). La montée en température rapide du piège (classiquement 40°C/s) assure le transfert rapide des analytes en tête de colonne afin de limiter leur diffusion.

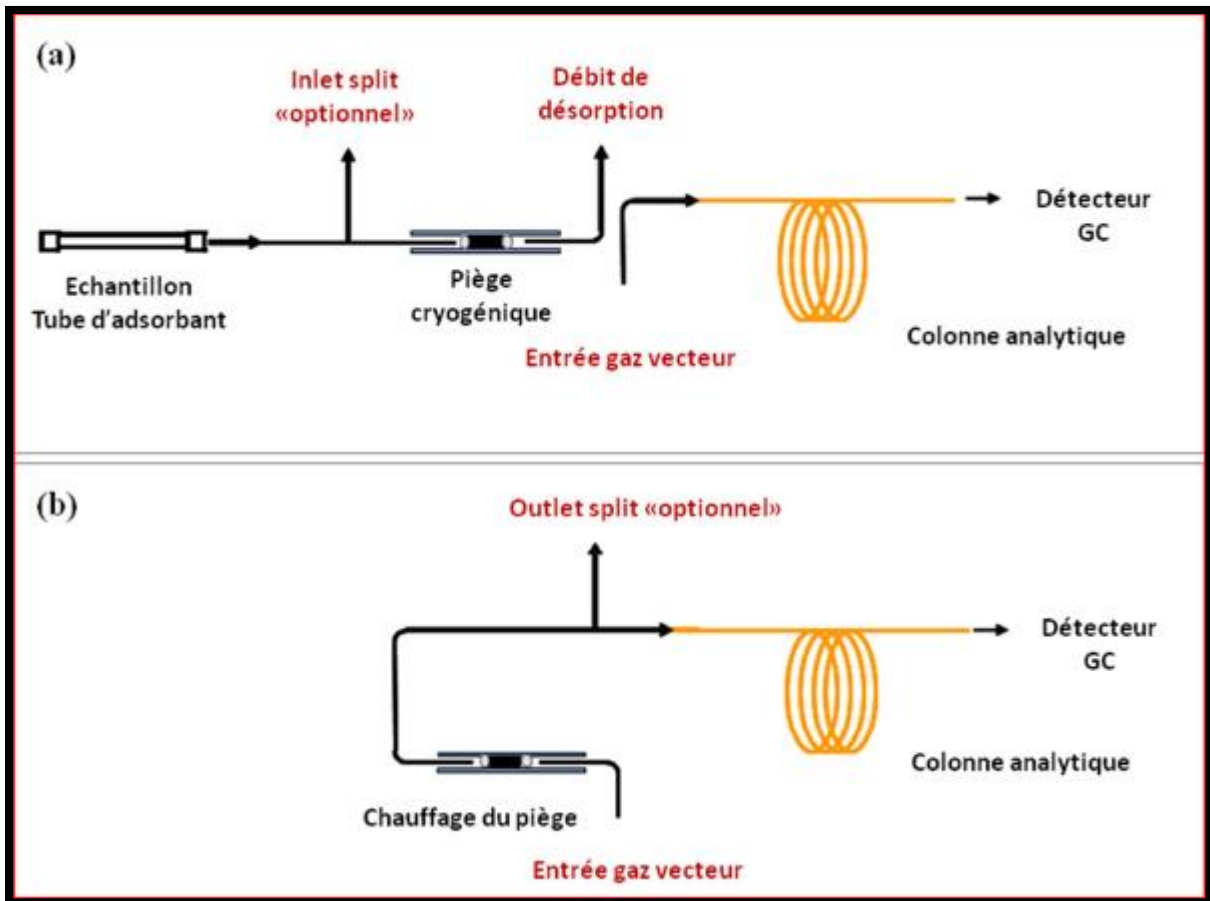


Figure II.5. Principe schématique de la thermo-désorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) chauffage du piège et transfert en tête de colonne CG

II.2.7.2. Principe de TD-GC/MS

Le système analytique utilise un désorption-thermique équipé d'un échantillonneur automatique multi tubes couplé à un chromatographe en phase gazeuse et un détecteur sélectif de masse (Agilent GC / MS 5973N). L'appareil TD comprend un four de désorption connecté à un système de piégeage à froid emballé par adsorbant refroidi par Peltier. L'échantillon est inséré dans des tubes vides en acier inoxydable ou en verre d'une longueur de 89 mm et d'un diamètre extérieur de 6,4 mm avec un diamètre intérieur de 5 mm (acier inoxydable) ou de 4 mm (verre). Les tubes sont placés dans le four de désorption à température ambiante. Après un test de fuite et une purge à température ambiante pour éliminer l'oxygène, les échantillons sont désorbés thermiquement à l'aide de la température et d'un flux de gaz inerte (généralement de l'hélium) pour extraire les analytes de l'échantillon (il s'agit de l'étape de «désorption primaire»). Les analytes désorbés de l'échantillon sont reconcentrés sur un petit piège à adsorbant refroidi électriquement. Le piège est fait de quartz et contient un lit de 2 mm de diamètre et 60 mm de long de sorbant (s). Pour l'analyse des HAPs un piège emballé avec un diamètre interne de 0,8 mm. Un collier de quartz de 15 mm, 15 mm de billes de quartz, 10 mg de laine de quartz et 30 mg de Carbograph-2 ont été utilisés. Une fois la désorption primaire terminée, le piège de focalisation est rapidement chauffé ($\sim 100^\circ \text{C s}^{-1}$) et désorbé à contre-courant avec une extraction complète généralement réalisée en aussi peu que 100 à 200 μl de vapeur (désorption secondaire) (Fig. 5). Ce petit «bouchon» de vapeur est introduit dans le CG via une ligne de transfert de silice fondue désactivée, chauffée uniformément, qui conduit à un étalement de bande minimal et fournit ainsi une bonne séparation chromatographique. Le désorbeur thermique contient une cellule Peltier à deux étages qui refroidit uniformément le lit d'adsorbant du piège de focalisation sans avoir besoin de cryogène liquide. Le système fonctionne en mode de rinçage à contre-courant pour la désorption, c'est-à-dire que le flux de gaz d'échantillon entre et sort du piège froid par l'extrémité à passage étroit/restreint. La désorption à contre-courant est essentielle lorsque des pièges remplis de multi-sorbant sont utilisés. Ces pièges permettent l'analyse d'échantillons à large plage de volatilité en un seul passage. Les composés à haut point d'ébullition sont retenus et désorbés quantitativement par les sorbants les plus faibles (collier de quartz, billes ou laine), sans jamais entrer en contact avec l'adsorbant le plus fort (Carbograph-2) derrière. Selon la masse d'analytes collectée, les échantillons désorbés peuvent être fendus lorsqu'ils sont transférés du tube d'échantillon primaire vers le piège de focalisation et/ou pendant le transfert ultérieur du piège de focalisation vers le CG [55].

Conclusion

Ce travail a permis de montrer que d'une manière générale, les particules ont un grand effet sur la santé humaine causent des maladies grave selon leur diamètre aérodynamique plus les particules sont petites, plus elles sont dangereuses elles peuvent pénétrer profondément dans les poumons et par la suite être absorbées dans la circulation sanguine ou elles peuvent rester pendant de longue période et provoqué de cancer.

Références :

- [1] REBOUH Samia, Impact de la pollution de l'air provoquée par la cimenterie tahar djouad sur la santé publique et le cadre BATICAS DE HAMMA BOUZIANE, Mémoire de magister, Constantine-umc, 2017.
- [2] Bèrènice LECLEPCQ, Impact de la pollution particulaire sur la cancérogenèse pulmonaire relation entre caractéristique physicochimique et mécanisme toxicologique. Thèse de doctorat, Université de Lille 2 Droit et santé, Ecole doctoral biologie –santè de Lille, 2016.
- [3] Ramade F, (2000), « les polluants de l'environnement et de l'homme» dictionnaire encyclopédique des pollutions, Ediscience international, Paris, pp.13, 33, 424
- [4] Centre interprofessionnel technique d'étude de la pollution atmosphérique www.citepa.org/pollution
- [5] TERROUCHE Ahmed, Caractérisation de la pollution de l'air par les particules et les éléments métalliques dans la ville de Constantine. Thèse de doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine (umc), 2016.
- [6] Stockwell, W. R., Kuhns, H., Etyemezian, V., Green, M. C., Chow, J. C., & Watson, J. G. (2003). The Treasure Valley secondary aerosol study II: modeling of the formation of inorganic secondary aerosols and precursors for Southwestern Idaho. *Atmospheric Environment*, 37, 525–534.
- [7] Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. Wiley.
- [8] Baek, B. H., Aneja, V. P., & Tong, Q. (2004). Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environmental Pollution*, 129, 89–98.
- [9] Pathak, R. K., Wu, W. S., & Wang, T. (2009). Summertime PM_{2,5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 1711-1722.
- [10] Barlow PG, Brown DM, Donaldson K, Mac Callum J & Stone V. (2008). Reduced alveolar macrophage migration induced by acute ambient particle (PM₁₀) exposure. *Cell Biol Toxicol.* 24, 243-252.
- [11] P. Masclat et H. Cachier. *Analisis.* 26, M11-M17, (1998).
- [12] Baulig A. (2004). Rôle des particules fines PM_{2,5} dans l'induction des pathologies respiratoires d'origine inflammatoire. Comparaison avec les particules de Diesel.
- [13] Alexandre ALBINET. Hydrocarbures aromatique polycycliques et leurs dérivés nitrés et oxygènes dans l'air ambiant :caractérisation physico-chimique et origine. Thèse de doctorat

,Université Bordeaux 1,institut national de l'environnement industriel et des risque (INERIS), 2006.

[14] Angenot, Luc ,Composition chimique de la fumée de tabac, Journal de pharmacie de Belgique,1983.

[15] Davis, D., Bell, M., & Fletcher, T. (2002). A look back at the London smog of 1952 and the half century since. *Environmental Health Perspectives*, 110(12), 734-735.

[16] USEPA. (1999). Fourth External Review for Air Quality Criteria for Particulate Matter (Draft). Office of Research and Development. Research Triangle Park.

[17] Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997 : Atmospheric aerosol in an urban area—measurements of TSP and PM10 standards and pulmonary deposition assessments. *Atmospheric Environment*, 31, 3659- 3665.

[18] Anderson, H.R., 2009 : Air pollution and mortality: A history. *Atmospheric Environment*, 43, 142-152.

[19] Brunekreef, B., & Maynard, R. (2008). A note on the 2008 EU standards for particulate matter. *Atmospheric Environment*, 42, 6425-6430.

[20]OMS. (2006). *Air Quality Guidelines - Global Update 2005 - Particulate Matter, ozone, nitrogen dioxide and sulphur dioxide*.

[21] AIRPARIF. (2008). Synthèse des connaissances sur les particules en suspension dans l'air et des travaux d'airparif sur ces polluants. Paris.

[22]Alexia SURCHAMP. Emissions potentielles de polluants organiques à partir du milieu urbain et par les activités de traitement des déchets :impact sur la qualité de l'air au voisinage des source. Thèse de doctorat Géoscience ,Université pierre et Marie curie, le 22janvier 2016,

[23] IARC, 1987. International agency for research on cancer.

[24] Ledesma E.B., Kalish M.A., Nelson P.F., Wornat M.J., Mackie J.C. 2000. Formation and fate of PAH during the pyrolysis and fuel-rich combustion of coal primary tar. *Fuel*, 79, 1801-1814.

[25] Mastral A.M., Callén S.; 2000. A review on polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)

[26] Glasier G.F., Filfil R., Pacey P.D. 2001. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons coincident with pyrolytic carbon deposition. *Carbon*, 39, 497-506.

[27] Caricchia A.M., Chiavarini S., Cremisini C., Morabito R., Perini A.M., Pezza M.; 1995. Determination of PAH in atmospheric particulates in the area of the Italian base in Antarctica: report on monitoring activities during the last three scientific expeditions. *Environmental Pollution*, 87, 345-356.

- [28] Naumova Y.Y., Eisenreich S.J., Turpin B.J., Weisel C.P., Morandi M.T., Colome S.D., Totten L.A., Stock T.H., Winer, A.M., Alimokhtari S., Kwon J., Shendell D., Jones J., Maberti S., Wall S.J.; 2002. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2552-2559.
- [29] Ferreira M.M.C.;2001. Polycyclic aromatic hydrocarbons: a QSPR study. *Chemosphere*, **44**, 125-146.
- [30] Motelay- Massei. (2003), Contribution du compartiment atmosphérique au transfert des HAP dans le bassin versant aval de la Seine :bilan à l'échelle de deux bassins versants expérimentaux, paris, France :Université Pierre et Marie curie, 369P.
- [31] Smith K.E.C., Thomas G.O., Jones K.C. (2001). Seasonal and Species Differences in the Air-Pasture Transfer of PAHs. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 2156-2165.
- [32] WHO, (2003). Polynuclear aromatic hydrocarbons in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- [33] Albinet, A., Leoz-Garziandia, E., Budzinski, H., Villenave, E. 2007. *Sci. Total. Environ.* **384**, 280-292.
- [34] Terrenoire, E. 2009. Modélisation de l'ozone et des PM10. Thèse de doctorat, Université de Lille I.
- [35] E. loez-Garziandia, N.bocquet, M.marlifrf, Glacroix, hydrocarbures aromatique polycyclique dans l'air ambiant (HAP). (2000), page 9/50.
- [36] Khedidji S., Balducci C., Ladj R., Cecinato A., Perilli M., Yassaa N. (2017). Chemical composition of particulate organic matter at industrial, university and forest areas located in Bouira province, Algeria. *Atmos. Pollut. Res.* **8**, 474-482.
- [37] Liaud Céline, Développement de méthodes d'échantillonnage rapides et d'analyses différées au laboratoire : Détermination de l'évolution temporelle des concentrations des COVs et COSVs et compréhension des processus physico-chimiques en air intérieur, Thèse de doctorat, Université de STRASBOURG,2014
- [38] KHEDIDJI S ,analyse d'hydrocarbures aliphatique et aromatique polycyclique dans l'air Thèse magister , Université USTHB , le 12/12/2010
- [39] Alice paris, Extraction et analyses des hydrocarbures aromatique :approches méthodologique et applications a des matrices fruitières, Thèse de doctorat, université de caen normandie ,8 décembre 2017.
- [40] Shauer C, Niessner R, Poschl U. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urbain Particulate Matter: Decadal and Seasonal Trends Chemical Degradation , and Sampling Artifacts.*Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**: 2861-2868.

- [41] Olivella M. A. Trace analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter by accelerated solvent extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, 383:107–114.
- [42] Olivier kouadio, Dépollution de sols contaminés par hydrocarbures aromatique polycyclique : les minéraux peuvent-ils être des acteurs de dépollution ,rapport de stage master 2, université de lorraine, p12
- [43] Plaza-Bolaños, P., Frenich, A.G., Vidal, J.L.M., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *Journal of Chromatography A*, 1217, 6303–6326.
- [44] Gómez-Ruiz, J.A., Wenzl, T., 2009. Evaluation of gas chromatography columns for the analysis of the 15 + 1 EU-priority polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 1697-1707
- [45] Purcaro, G., Moret, S., Conte, L.S., 2013. Overview on polycyclic aromatic hydrocarbons: Occurrence, legislation and innovative determination in foods. *Talanta*, 105, 292-305.
- [46] Plaza-Bolaños, P., Frenich, A.G., Vidal, J.L.M., 2010. Polycyclic aromatic hydrocarbons in food and beverages. Analytical methods and trends. *Journal of Chromatography A*, 1217, 6303–6326.
- [47] Camargo, M.C.R., Toledo, M.C.F., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 14, 49–53.
- [48] Norlock, F.M., Jang, J.K., Zou, Q., Schoonover, T.M., Li, A., 2002. Large-volume injection PTV-GC-MS analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in air and sediment samples. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 52, 19-26.
- [49] Gilbert-López, B., Robles-Molina, J., García-Reyes, J.F., & Molina-Díaz, A. (2010). Rapid determination of BTEXS in olives and olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC–MS). *Talanta*, 83, 391–399.
- [50] Rodil, R., Schellin, M., Popp, P., 2007. Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and beverages using membrane-assisted solvent extraction in combination with large volume injection–gas chromatography–mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, 1163, 288–297.
- [51] Yurchenko, S., Mölder, U., 2005. The determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in smoked fish by gas chromatography mass spectrometry with positive-ion chemical ionization. *Journal of Food Composition and Analysis*, 18, 857-869.

- [52] Benet, I., Guàrdia, M.D., Ibañez, C., Solà, J., Arnau, J., Roura, E., 2015. Analysis of SPME or SBSE extracted volatile compounds from cooked cured pork ham differing in intramuscular fat profiles. *Food Science and Technology*, 60, 393-399.
- [53] Burkhardt, M.R., Zaugg, S.D., Burbank, T.L., Olson, M.C., Iverson, J.L., 2005. Pressurized liquid extraction using water/isopropanol coupled with solid-phase extraction cleanup for semivolatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), and alkylated PAH homolog groups in sediment. *Analytica Chimica Acta*, 549, 104-116.
- [54] Camargo, M.C.R., Toledo, M.C.F., 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Brazilian vegetables and fruits. *Food Control*, 14, 49–53.
- [55] Fushimi, A., Hashimoto, S., Iedab, T., Ochiai, N., Takazawaa, Y., Fujitani, Y., Tanabea, K., 2012. Thermal desorption – comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry for determination of trace polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives. *J. Chromatogra. A*, 1252, 164– 170.