

Décomposition par irradiation des hydrocarbures aromatiques polycycliques

C.K. Huynh et T. Vu Duc

Institut universitaire de médecine du travail et d'hygiène industrielle

1. Introduction

L'air pollué par la combustion de matières diverses contient, parmi d'autres nuisances, des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le benzo(a)pyrène (BaP), connu pour son pouvoir cancérigène. Plusieurs auteurs ont démontré l'instabilité des HAP à la lumière, surtout dans la région spectrale UV (300-380 nm) qui est leur domaine d'absorption. Les résultats de la littérature sont parfois contradictoires.

Notre travail rapporte les résultats préliminaires de la photodégradation du BaP déposé sur support gel de silice dans des conditions d'irradiation réelles ou simulées. L'effet "écran" exercé par la présence d'un mélange de HAP sur la cinétique est montré.

2. Conditions expérimentales

2.1. Mode opératoire

Les solutions stocks de HAP sont préparées dans du cyclohexane p.a. Le BaP est déposé sur des plaques de gel de silice SiO₂-60 de 0,25 mm d'épaisseur. Après irradiation on élue le BaP non décomposé, puis on quantifie directement sur la plaque par densitométrie. Dans l'étude de l'influence des HAP en mélange avec le BaP les spots de gel de silice sont récupérés par grattage. La quantification est faite après séparation par chromatographie en phase gazeuse ou chromatographie liquide de haute pression.

2.2. Exposition

Des mesures répétées de l'énergie du rayonnement solaire effectuées à notre institut (altitude 665 m.) en août 78, nous permettent de réaliser des expositions directes des HAP au soleil entre 10 et 14 h, sans trop de variations des conditions d'irradiation (260 ± 10 mW/cm² pour la bande spectrale 300-380 nm).

Une cabine d'irradiation simulée est construite avec une bonne ventilation; elle est munie d'une lampe UV à vapeur de mercure haute pression (Original Hanau Model TO 718, 500-700 W). La distance lampe - plaque de couche mince est réglée de manière à obtenir la même énergie de radiation que celle émise par le soleil.

Pour l'irradiation à longueur d'onde sélective nous utilisons le spectrofluorimètre MPF-3 (Perkin Elmer) avec une lampe Xe haute pression (250 W). La longueur d'onde est sélectionnée par le monochromateur d'excitation, l'énergie est ajustée à l'aide de la fente d'excitation et la couche mince à exposer est placée sur le porte-échantillon modifié pour les études de réflexion. Après chaque exposition la fente d'excitation est fermée au minimum et on enregistre le spectre d'émission du BaP sur couche mince en prenant la raie de Rayleigh comme référence. De cette manière on peut irradier et mesurer le spectre d'émission dans la même installation pour autant que la substance soit fluorescente.

Tableau: DECOMPOSITION DE BaP

Milieu	Conditions d'irradiation	$\tau_{1/2}^*$	ou perte %	Référence
Papier filtre	Obscurité totale, 25°C (volatilité + oxydation)	44 J		Litt. (4)
Benzène	Lampe Xe 300 W à 40 cm	23 J		Litt. (3)
Benzène	Lampe Hg 400 W à 40 cm	17 J		
Cyclohexane	6 lampes fluorescentes 40 W (lumière du jour) exposition: 377 h		29	Litt. (2)
Cyclohexane	Exposition au soleil (9-17 h) pour 45.5 h		12	" (2)
Papier filtre + poussière	Exposition au soleil: 6 h		15-50	Litt. (1)
Mélange 20 HAP/SiO ₂	Lampe Hg 500 W à 50 cm (270 mW/cm ²)	4 h		Présente étude
Mélange 13 HAP/SiO ₂	Lampe Hg 500 W à 50 cm (270 mW/cm ²)	2 h 40'		Présente étude
Mélange 6 HAP/SiO ₂	Lampe Hg 500 W à 50 cm (270 mW/cm ²)	40'		" "
BaP seul/SiO ₂	Lampe Hg 500 W à 50 cm (270 mW/cm ²)	20'		Présente étude
BaP seul/SiO ₂	Exposition au soleil (270 mW/cm ² 300-380 nm)	1 h		Présente étude
BaP seul/SiO ₂	Exposition monochromatique à 360 nm (270 mW/cm ²)	10'		Présente étude
BaP seul/SiO ₂	Exposition monochromatique à 380 nm (270 mW/cm ²)	10'		Présente étude

* $\tau_{1/2}$: temps de demi-vie ou durée d'irradiation nécessaire pour décomposer le produit de moitié

3. Résultats et discussion

Nous constatons que la vitesse de décomposition du BaP n'est pas la même selon qu'il est à l'état isolé ou en mélange. Dans des conditions d'irradiation identiques le temps de demi-vie $\tau_{1/2}$ est égal à 20 min pour le BaP seul, à 40 min pour un mélange de BaP et 5 HAP lourds et à 4 h pour un mélange de BaP et 19 HAP. Ceci peut être expliqué par le fait qu'en présence d'autres éléments ainsi que de leur produits de décomposition, les radiations UV (300-380 nm) sont fortement atténuées et ne peuvent pas atteindre les molécules de HAP se trouvant en profondeur, les couches extérieures exerçant un effet "écran". Le même effet protecteur est constaté par Masuda (3) pour le cas du BaP en solution dans le ben-

zène, ce solvant absorbant fortement les radiations UV responsables de la réaction photooxydante. Le tableau résume les différents résultats de photodécomposition du BaP en fonction du milieu et des conditions d'irradiation. La décomposition devient extrêmement rapide ($\tau_{1/2} = 10$ min) si toute l'énergie radiante (270 mW/cm²) est uniquement focalisée sur la bande d'absorption maximale du BaP (360-380 nm); ceci prouve que seules les radiations UV-VIS se trouvant dans la bande d'absorption du BaP peuvent provoquer la photodécomposition. La présence d'oxygène aux alentours de l'hydrocarbure polycyclique accélère la réaction mais la décomposition s'effectue quand même sous atmosphère inerte en milieu saturé N₂ ou CO₂. On pense que dans l'atmosphère les réactions de photooxydation s'effectuent de la même

manière et que la vitesse de décomposition du BaP est encore plus rapide. Cette photodégradation constitue une voie de dépollution naturelle du BaP dans l'environnement.

Summary

Decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons under irradiation.

BaP decomposes rapidly after exposure to solar illuminations or in simulated atmosphere. The kinetics of degradation depend upon the nature of the support material, the radiant energy, the light wavelength and the presence of other components in the mixture on the same support.

Zusammenfassung

Zerlegung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe durch Bestrahlung.

Benzyrene werden unter ultravioletter Sonnenbestrahlung oder in experimentellen Simulationssituationen rasch zerlegt. Die Kinetik der Zerlegung richtet sich nach der Art des Tragematerials, der ausstrahlenden Energie, der Wellenlänge des Lichts und der Gegenwart anderer Komponenten auf dem gleichen Tragematerial.

Littérature

- (1) FALK H.L., MARKUL I. and KOTIN P.: Aromatic hydrocarbons. IV. Their fate following emission into the atmosphere and experimental exposure to washed air and synthetic smog. Arch.ind.Hlth 13, 13-17 (1956)
- (2) KARATSUNE M. and HIROHATA T.: Decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons under laboratory illuminations. Nat.Cancer Inst.Monogr. 9, 117-125 (1962)
- (3) MASUDA Y. and KARATSUNE M.: Photochemical oxydation of benzo(a)pyrene. Air and Water Pollut. Int.J. 10, 805-11 (1966)
- (4) RONDIA D.: Sur la volatilité des hydrocarbures polycycliques. Int. J. Air Wat. Poll. 9, 113-21 (1965)

Adresse des auteurs

Dr ès sc. CONG KHANH HUYNH, Dr ès Sc. TRINH VU DUC
Institut universitaire de médecine du travail et
d'hygiène industrielle, Route de la Clochette
CH-1052 Le Mont-sur-Lausanne