

Mise au point d'une nouvelle méthode de prélèvement pour l'analyse des composés organiques semi-volatils

{ Y. Fagault, E. Leoz-Garziandia }

Il est maintenant reconnu que l'air intérieur contribue à l'exposition individuelle aux polluants atmosphériques de façon très significative. Le temps passé dans les environnements intérieurs est largement supérieur à celui passé à l'extérieur, de plus, certaines sources de pollution y sont spécifiques. Parmi les nombreux composés identifiés dans les environnements intérieurs plusieurs sont considérés comme toxiques voire cancérigènes.

Parmi les sources de polluants spécifiques aux environnements intérieurs on peut citer : la combustion (fioul, gaz, charbon, bois, tabac), les matériaux de construction et de décoration (peintures, bois aggloméré, colle), les détergents, les produits d'entretien. À ces sources se rajoutent bien évidemment les sources de pollution extérieure.

Les différentes substances organiques ainsi présentes peuvent être classées dans quatre catégories distinctes, afin de faciliter leur identification et leur caractérisation :

- les composés organiques très volatils,
- les composés organiques volatils (COV),
- les composés organiques semi-volatils (COSV),
- les composés organiques particulaires (adsorbés sur les particules présentes dans l'air).

Par ailleurs, l'utilisation des appareils de mesure portatifs se développe pour caractériser l'exposition individuelle de manière globale, en intégrant les différents lieux de vie et les déplacements. Cependant, si des appareils portatifs de mesure pertinents sont

disponibles sur le marché, d'une part pour les polluants gazeux, et d'autre part pour les particules, les appareils disponibles pour la mesure de COSV ne permettent pas d'atteindre les limites de détection suffisantes pour appréhender les expositions individuelles, alors qu'il s'agit parfois de substances représentant des potentiels de risques sanitaires préoccupants.

Dans ce contexte, l'objectif de la présente étude était de s'intéresser à la mesure des COSV, qui se trouvent, par définition, à la fois en phase gazeuse ou en phase particulaire (tension de vapeur de 10^{-2} à 10^{-8} kPa).

Objectifs de l'étude

L'objectif de la présente étude était de développer un appareil de mesure individuel portatif pour la mesure de différents COSV d'intérêt en termes d'enjeux sanitaires dans les environnements intérieurs [Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), phtalates, pesticides, organophosphates, phénols], appareil qui soit compatible avec la désorption thermique, technique permettant d'analyser la totalité de l'échantillon prélevé et, d'atteindre ainsi des limites de détection faibles et représentatives des concentrations de ces composés dans l'air intérieur [Fagault, 2007]. Pour ce faire, cette étude comprenait les étapes suivantes :

- 1) développement d'un générateur de vapeurs ;
- 2) étude des performances de la méthode développée ;
- 3) étude sur le terrain.

RÉFÉRENCES

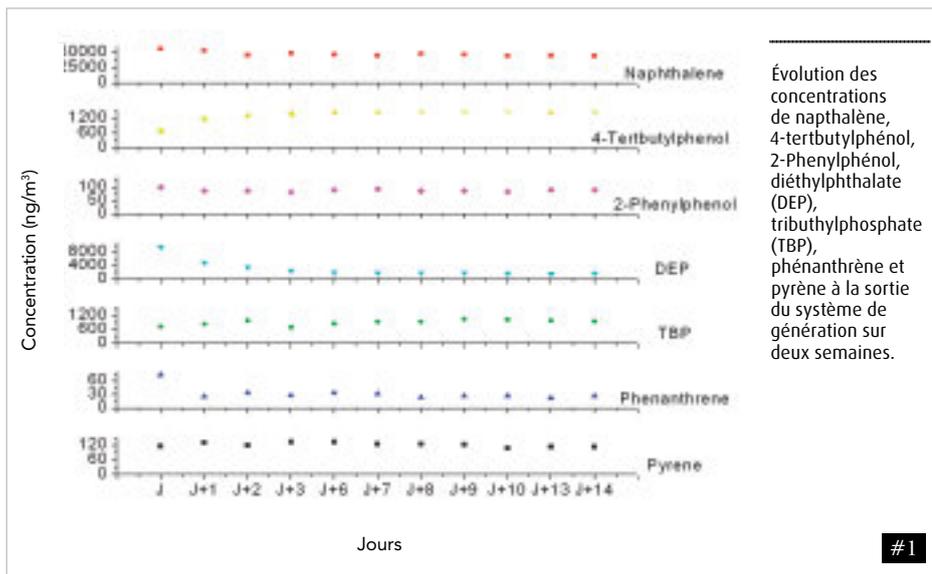
NRC, 1981. Indoor Pollutants. Committee on Indoor Pollutants, Board on Toxicology and Environmental Health Hazards, National Research Council.

Fagault Y., Leoz-Garziandia E., Sokhi R.S., 2003. Development of a vapour generation system for PAHs and other volatils semivolatile compounds, 19th international symposium on PAC, Amsterdam, Poster.

Fagault Y., 2007. Thermal desorption method for determining atmospheric semivolatile organic compound concentrations. University of Hertfordshire.

Directive Européenne, 2004 : directive 2004/107/CE du Parlement européen et du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques polycycliques dans l'air ambiant.

Norme CEN 2008 : NF EN 15549. Qualité de l'air : méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant, juillet 2008.



Résultats

Développement d'un générateur de vapeurs

Dans un premier temps, un générateur de vapeurs a été développé pour déterminer l'adsorbant le plus adapté à la mesure de COSV en étudiant le volume de rupture⁽¹⁾ de différents adsorbants disponibles sur le marché (Tenax TA, Carbo-pack C, Carbo-pack B, Tenax GR). La méthode de génération choisie a été basée sur la technique de diffusion à travers un capillaire. Cette méthode permet de générer un flux de vapeur à concentration constante pour différentes familles de composés pouvant varier de quelques ng/m³ à quelques µg/m³.

La figure 1 présente l'évolution des concentrations générées pour différents composés (HAP, phénols, phthalates, organophosphates) sur une période de deux semaines.

Une fois des concentrations stables sur des durées suffisamment longues atteintes, le volume de rupture a été calculé en faisant traverser de l'air contenant les composés choisis aux concentrations générées au travers des différents adsorbants sur des durées différentes.

Suite aux résultats obtenus, le Tenax TA a donné des résultats satisfaisants pour toutes les familles de composés étudiés sur des prélèvements de 24 heures à un débit de prélèvement de 0,5 l/min [Fagault *et al.*, 2003].

Étude des performances de la méthode développée

La méthode développée suite aux travaux précédents était la suivante. On réalise simultanément des prélèvements d'une part de la phase particulaire (PM 2.5) sur un filtre de 37 mm en fibre de quartz, et d'autre part de la phase gazeuse sur adsorbant Tenax TA, sur 24 heures à un débit de 0,5 l/min. On réalise des analyses séparées d'une part du filtre par désorption thermique, et d'autre part de l'adsorbant par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les limites de détection pour les 38 composés étudiés appartenant aux familles citées précédemment étaient comprises entre 0,01 et 0,5 ng/m³.

La validation de cette méthode a été réalisée pour les HAP, composés réglementés dans l'air extérieur (Directive européenne 2004/107/CE). Pour ce faire, l'efficacité de désorption a été évaluée au moyen de particules de référence certifiées, et par comparaison de la méthode de désorption thermique développée, avec la méthode d'extraction par solvants normalisée par le CEN en application de la Directive (Norme CEN, EN 15549). Les résultats montrent que la méthode développée est efficace pour analyser des HAP avec un poids moléculaire inférieur ou égal au benzo[a]pyrène (B[a]P) (coefficient de corrélation $r^2 = 0.98$). L'efficacité pour les HAP plus lourds étant comprise entre 40 et 50 % en raison d'une désorption incomplète.

Une validation complémentaire a été réalisée en comparant l'appareil portatif développé avec un appareil de prélèvement couramment utilisé par les associations de surveillance de la qualité de l'air extérieur sur leurs stations de mesure. Les résultats obtenus ont confirmé ceux obtenus précédemment (coefficients de corrélations $r^2 = 0.98$ pour la phase particulaire et $r^2 = 0.95$ pour la phase gazeuse).

Étude sur le terrain

L'utilisation de cette méthode pour l'évaluation de l'exposition individuelle a été étudiée, sur site réel, sur une période de 6 jours. Des prélèvements en air extérieur, et intérieur (salon et cuisine et chambre dans un appartement) ont ainsi été réalisés à Paris.

NOTE

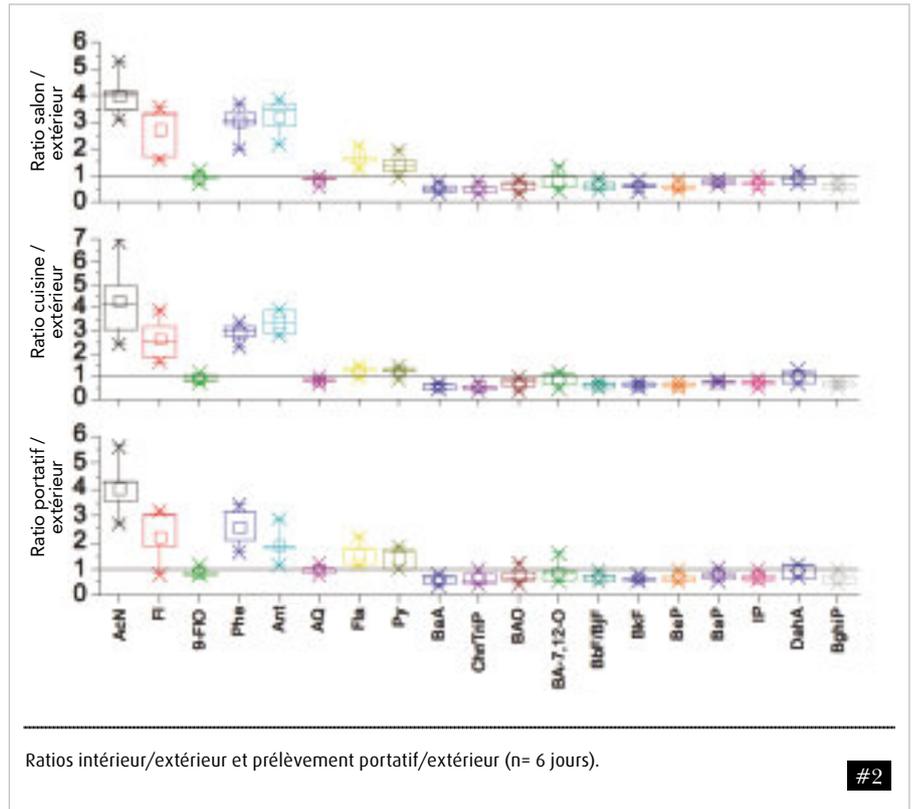
(1) Volume d'air maximum pouvant traverser l'adsorbant afin de réaliser un prélèvement quantitatif du composé ciblé.

Les résultats ont montré la présence de HAP, phtalates et d'organophosphates dans tous les prélèvements effectués. Les sources intérieures étant majoritaires pour les phtalates et les organophosphates.

En ce qui concerne les HAP, cette étude a confirmé que les concentrations de HAP volatils sont plus importantes en air intérieur qu'en air extérieur avec des ratios supérieurs à 2 (figure 2). Une influence non négligeable des activités dans les appartements voisins a également été mise en évidence.

Les appareils portatifs couplés à la désorption thermique permettent le déploiement d'un grand nombre de préleveurs, du fait de leur coût relativement réduit, et d'une analyse rapide et suffisamment sensible pour une utilisation pertinente dans l'air intérieur.

La méthode développée dans le cadre de cette étude, très novatrice, permet de mesurer des familles de substances de grand intérêt sur le plan sanitaire, présentes aussi bien en phase gazeuse qu'en phase particulaire. Elle est adaptée à l'évaluation de l'exposition personnelle d'un grand nombre de composés dont le benzo[a]pyrène bien qu'elle ne soit pas complètement optimisée pour les composés les plus lourds.



#2

ABSTRACT

It is now recognised that indoor environments contribute significantly to human exposure to airborne pollutants. Among the chemicals released in indoor environments, some of them have been identified as hormonally active or carcinogens. The objective of this study has been to develop an analytical method based on thermal desorption (TD) for the measurement of semivolatile organic compounds (SVOCs) to be used for indoor and personal measurements. The sampler consists of a small PM_{2.5} impactor upstream of a sample tube filled with the adsorbent Tenax TA to collect the particulate and gaseous phases respectively. The experimental work focused on the development of a vapour generation system, the development of the analytical method for the analysis of both the gaseous and particulate phases and the evaluation of the performance of the developed method. The analytical method was developed for 16 PAHs, 6 OPAHs, 5 phthalates, 2 organophosphate esters, 3 alkylphenols and 5 pesticides. Its applicability for PAHs measurements was verified with a standard reference material and by comparison of indoor air filter strips analysed by the TD method and a conventional solvent extraction method. The TD method was shown to be quantifiable for PAHs up to benzo[a]pyrene but less effective for less volatile PAHs. A small demonstration study consisting of twenty four hours indoor and personal measurements was carried during six days. The results obtained in this demonstration study were in agreement with most previous studies reporting indoor heavy PAHs concentrations lower or similar than outdoor PAHs concentrations and light PAHs concentrations higher indoors than in outdoor environments. This demonstration study also confirmed that phthalates and organophosphate esters are ubiquitous in indoor environment.