

ET POPULAIRE الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

MERBAH - OUARGLA جامعة قاصدي مرباح ورقلة

UNIVERSITÉ KASDI

Faculté des Mathématiques et des Sciences de la Matière

Département de Chimie



N° Ordre : .....

N° Série : .....

## MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

Master en Chimie

Spécialité : Chimie de l'Environnement

Thème

**Rapport de diagnostique des COVs, leurs origines et  
sources d'émissions: A review**

Présentée et soutenue publiquement le : 14/06/2021

Par : M<sup>lle</sup> HIZI Noudjoud

M<sup>lle</sup> BADJADI Ferdous

Devant le jury composé de :

Mr. BELFAR Mohamed Lakhdar	MCA	U.K.M. Ouargla	Président
Mr. HADEF Derradji	MCA	U.K.M. Ouargla	Examineur
Mr. MOUSSAOUI Yacine	MCA	U.K.M. Ouargla	Encadreur

Année universitaire : 2020-2021

## المخلص:

يقدم هذا العمل مراجعة لجزء كبير من المراجع التي تتناول المركبات العضوية المتطايرة (VOCs)، و لاسيما وجودها في الأقسام البيئية (الماء والهواء والتربة)، باعتبارها ملوثات دائمة التواجد وتشكل خطراً حقيقياً في نفس الوقت للبيئة (الاحتباس الحراري) وصحة الإنسان (مركب مسرطنة). تتناول المذكرة التقنيات المختلفة لأخذ العينات واستخراج وتحليل المركبات العضوية المتطايرة. تم إيلاء اهتمام خاص لـ BTEXs، حيث تم تسليط الضوء على إمكاناتها السامة وتم إعداد النسب تشخيصية بين المركبات المختلفة لهذه العائلة.

الكلمات المفتاحية : أخذ العينات، الاستخلاص، التحليل، النسب التشخيصية، الهواء، الماء، التربة، COVs, BTEXs.

## Résumé :

On présente dans ce travail une revue d'une partie considérable de la littérature traitant les composés organiques volatils (COVs), notamment leurs présences dans les compartiments environnementales (Eau, Air et Sol), comme polluants omniprésents et posant un risque sérieux menaçant en même temps l'environnement (réchauffement climatique) et la santé humaine (composé cancérigène). Le mémoire traite les différentes techniques d'échantillonnage, extraction et analyse des composés organiques volatils. Une attention particulière a été attribuée aux BTEXs, ou leur potentiel toxique a été mis en exergue et les rapports de diagnostique entre différents composés de cette famille ont été établis.

**Mots clés:** COVs, BTEXs, Echantillonnage, extraction, Analyse, rapports de diagnostiques, Air, Eau, Sol

## Abstract:

This work presents a review of a considerable part of the literature dealing with volatile organic compounds (VOCs), in particular their presence in environmental compartments (Water, Air and Soil), as ubiquitous pollutants and posing a serious threatening risk at the same time of environment (global warming) and human health (carcinogenic compound). This memory deals with the different techniques for sampling, extraction and analysis of volatile organic compounds. Particular attention has been paid to BTEXs, where their toxic potential has been highlighted and diagnostic ratios between different compounds of this family have been established.

**Keywords:** VOCs, BTEXs, Sampling, extraction, Analysis, diagnostic ratios, Air, Water, Soil

# ***DÉDICACE***

## **A MES TRÈS CHERS PARENTS**

QUOI QUE JE FASSE OU QUE JE DISE JE NE SAURAI POINT  
VOUS REMERCIER COMME IL SE DOIT.  
VOTRE AFFECTION ET VOTRE PRÉSENCE CONTINUE à MES  
COTÉS ONT TOUJOURS ÉTÉ MA SOURCE DE FORCE POUR  
AFFRONTÉ LES DIFFÉRENTS OBSTACLES.

## **A MES CHERS FRÈRES**

ABDERRAOUF, ABDERRAHIM, AMIR

## **A MA CHÈRE SœUR**

HIAME

## **A MES MEILLEURS AMIS**

MERIEEM, NADA, SAFAA, MOUNIRA, CHERIFA, SOUHEYLA ET  
BOUTHEINA

A TOUTE MA FAMILLE POUR LEUR SOUTIEN TOUT AU LONG DE  
MON PARCOURS UNIVERSITAIRE  
QUE CE TRAVAIL SOIT L'ACCOMPLISSEMENT DE VOS VœUX  
TOUT ALLÉGUÉS ET LE FRUIT DE VOTRE SOUTIEN  
INFAILLIBLE. MERCI D'ÊTRE TOUJOURS LA POUR MOI

HIZI NOUDJOURD

## *DÉDICACE*

C'EST AVEC L'AIDE ET LA GRÂCE DU DIEU QUE J'AI ACHEVÉ CE  
MODESTE TRAVAIL QUE JE DÉDIE :

A MON TRÈS CHER PÈRE ABDELLATIF

AUCUNE DÉDICACE NE SAURAIT EXPRIMER L'AMOUR, L'ESTIME, LE  
DÉVOUEMENT ET LE RESPECT QUE J'AI TOUJOURS EU POUR VOUS. RIEN  
AU MONDE NE VAUT LES EFFORTS FOURNIS JOUR ET NUIT POUR MON  
ÉDUCATION ET MON BIEN ÊTRE. CE TRAVAIL EST LE FRUIT DE TES  
SACRIFICES QUE TU AS CONSENTIS POUR MON ÉDUCATION ET MA  
FORMATION.

A MA TRÈS CHÈRE MÈRE MINA

TU REPRÉSENTES POUR MOI LE SYMBOLE DE LA BONTÉ PAR  
EXCELLENCE, LA SOURCE DE TENDRESSE ET L'EXEMPLE DU  
DÉVOUEMENT QUI N'A PAS CESSÉ DE M'ENCOURAGER ET DE PRIER  
POUR MOI. TA PRIÈRE ET TA BÉNÉDICTION M'ONT ÉTÉ D'UN GRAND  
SECOURS POUR MENER À BIEN MES ÉTUDES. AUCUNE DÉDICACE NE  
SAURAIT ÊTRE ASSEZ ÉLOQUENTE POUR EXPRIMER CE QUE TU  
MÉRITES POUR TOUS LES SACRIFICES QUE TU N'AS CESSÉ DE ME  
DONNER.

A MES TRÈS CHERS FRÈRES : ABDELKADER ET BILAL

A MES CHÈRES SŒURS: SAFA ET NAILA

A MES JOLIES NIÈCES: AYA, MERIAM ET SIDRA

JE NE PEUX TROUVER LES MOTS JUSTES ET SINCÈRES POUR VOUS  
EXPRIMER MON AFFECTION ET MES PENSÉES, VOUS ÊTES POUR MOI  
DES FRÈRES ET SŒURS SUR QUI JE PEUX COMPTER.

A TOUS LES GENS QUI ONT CRU EN MOI ET QUI ME DONNENT L'ENVIE  
D'ALLER EN AVANT .JE VOUS REMERCIE TOUS POUR VOTRE SOUTIEN  
ET VOS ENCOURAGEMENTS ME DONNENT LA FORCE DE CONTINUER

A TOUTE MA GRANDE FAMILLE : BADJADI

BADJADI FERDOUS

# ***REMERCIEMENTS***

Tous d'abord, nos remerciements les plus sincères et les plus chaleureux s'adressent à ALLAH tout puissant qui nous a permis d'être ce que nous sommes aujourd'hui, et nous avoir donné le courage et la santé pour achevé ce travail.

Ensuite, nos remerciements vont à notre encadreur Pr. MOUSSAOUI Yacine qui nous a guidés dans notre travail, merci pour nous avoir accordé son temps, merci d'avoir été très patient avec nous.

Nous tenons à gratifier également les membres de Jury, Dr BELFAR Mohamed Lakhdar en qualité de Président et Dr HADEF Derradji examinateur pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail

Nous adressons aussi nos remerciements au Dr BELFAR Mohamed Lakhdar Chef de Département de Chimie et à tous les enseignants de la filière de Chimie.

Enfin, on adresse nos sincères sentiment de gratitude et de reconnaissances a toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

## Liste des abréviations

AIRMEX: European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment  
BTEX : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes  
COV : Composé organique volatil  
CNTP : Conditions normales de température et de pression  
COVNM : Composés organiques volatils non méthanique  
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer  
DI : Immersion directe  
FID : Détecteur à ionisation de flamme  
GC : Chromatographe en phase gazeuse  
LD : Limite de détection  
LOQ : Limite de quantification  
MEPS : Micro-extraction par solide compacté  
MS : Spectrométrie de Masse  
PDMS : Polydiméthylsiloxane  
PID :  
PPT :  
POM : Composés organiques associées à la matière particulaire  
RDM : Régulateur de débit massique  
SBSE : Extraction par sorption sur barreau magnétique  
SPME : Micro-extraction en phase solide  
SPDE : Extraction dynamique en phase solide  
SPE : Extraction en phase solide  
SVOC : Composés organiques semi-volatils  
TO14: Méthode pour la détermination de composés organiques toxiques dans l'air ambiant 14  
TO15: Méthode pour la détermination de composés organiques toxiques dans l'air ambiant 15  
UV : Ultra-violets  
US-EPA  
VGAI : Valeurs Guides de Qualité de l'Air Intérieur  
VLE : Valeurs Limites d'Exposition  
VME : Valeurs Moyennes d'Exposition  
XAD : Résine Amberlite™ (divinylbenzène)

## Liste des Figures

<b>Liste des Figures</b>	
<b>Figure I.1</b> : Les sources émettrices de COVs en air intérieur.....	06
<b>Figure I.2</b> : Réactivité chimique en air intérieur (d'après Weschler et Shield, 1997 [16]).....	14
<b>Figure II.1</b> : Méthodes d'échantillonnage de l'air utilisant un adsorbant [87].....	18
<b>Figure II.2</b> : Conception d'un tube d'adsorbant à lits multiples.....	27
<b>Figure II.3</b> : Comparaison des supports d'extraction miniaturisés SBSE .....	30
<b>Figure II.4</b> : Principe de la micro-extraction en phase solide (SPME) DI : immersion directe, HS : extraction dans l'espace de tête.....	30
<b>Figure II.5</b> : Principe de l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE).....	33
<b>Figure III.1</b> : Détecteur à ionisation de flamme (FID).....	43
<b>Figure III.2</b> : Injecteur avec ou sans division (split- splitless).....	43
<b>Figure III.3</b> : Principe du quadripôle.....	45
<b>Figure III.4</b> : Mode Full Scan en GC/MS.....	46
<b>Figure III.5</b> : Mode Selected Ion Monitoring (SIM) en GC/MS.....	46
<b>Figure III.6</b> : Principe de l'analyseur Temps de vol (TOF).....	46
<b>Figure III.7</b> : Analyseur transportable de BTEX (GC-PID).....	47
<b>Figure III.8</b> : Diagramme schématique du système UV-DOAS.....	48
<b>Figure III.9</b> : La spectroscopie d'absorption par diode laser accordable ou TDLAS.....	49
<b>Figure III.10</b> : Proton Transfer Mass Spectrometry ou PTR-MS.....	50
<b>Figure III.11</b> : Principe schématique de la thermodésorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) Chauffage du piège et transfert en tête de colonne GC (d'après le guide « ATD Quickstart » de Perkin Elmer).....	54
<b>Figure III.12</b> : Echantillonnage de l'air en mode « on-line » : schéma technique de l'ATD 350 de Perkin Elmer (schéma adapté du guide « Ozone precursor System », Perkin Elmer).....	55
<b>Figure III.13</b> : Schéma du banc de dilution des standards gazeux utilisé pour le développement de la méthode d'analyse des COVs.....	56
<b>Figure IV.1</b> : Structure chimique du Benzène.....	71
<b>Figure IV.1</b> : Métabolisme (Biotransformation) du Benzène.....	73

## Liste des Tableaux

<b>Liste des Tableaux</b>	
<b>Tableau I.1</b> : Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition (d'après OMS, 1989 [3]).....	04
<b>Tableau I.2</b> : Principales sources intérieures de pollution et des polluants associés.....	07
<b>Tableau I.3</b> : Concentrations en COVs dans des logements et écoles (en $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) issues d'études Européennes [10-11] .....	09
<b>Tableau I.4</b> : Concentrations en COVs en Algérie ( $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) [12-14].....	10
<b>Tableau I.5</b> : Valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques [17].....	15
<b>Tableau II.1</b> : Comparaison des différents types de prélèvement d'air pour l'analyse des COVs (alcanes,alcènes, monoaromatiques, terpènes, etc.).....	21
<b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques de quelques adsorbants fréquemment employés [9,18–22].....	26
<b>Tableau II.3</b> : Quelques tubes « universels » et leur domaine d'application [12,23].....	28
<b>Tableau II.4</b> : Comparaison de la thermodesorption et de l'extraction par solvant.....	36
<b>Tableau III.1</b> : Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air.....	44
<b>Table III.2</b> : Synthèse des différents dispositifs de prélèvement en phase liquide pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques.....	52
<b>Table IV.1</b> : Composés organiques polaires et apolaires dans des sites : urbain, industriel et saharien Algérien [1-2].....	63
<b>Table IV.2</b> : Niveau de concentrations atmosphériques des composés organiques volatils à travers le monde.....	69
<b>Tableau IV.3</b> : Description des variables.....	70
<b>Tableau IV.4</b> : Classification du Benzène.....	74
<b>Tableau IV.5</b> : Normes Qualité de l'Air pour le benzène.....	76



## Liste de sommaire

<b>Sommaire</b>	
Liste des Abréviations.....	i
Liste des Figures.....	ii
Liste des Tableaux.....	iii
<b>Introduction Générale</b>	
Introduction Générale.....	01
<b>Chapitre I : Généralités sur les composés organiques volatils (COVs)</b>	
I.1. Définition et propriétés des composés organiques volatils.....	04
I.2. Les sources de pollution.....	05
I.2.1. Les sources en air extérieur.....	05
I.2.1.1. Emissions du secteur industriel.....	05
I.2.1.2. Emissions liées au trafic et au transport.....	05
I.2.1.2. Emissions du secteur tertiaire/résidentiel.....	05
I.2.2. Les sources en air intérieur.....	06
I.3. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur dans le monde.....	08
I.4. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur en Algérie.....	10
I.5. Toxicité des COVs et réglementation.....	10
I.6. Effet sur l'environnement.....	12
I.6.1. Physico-chimie des COVs en air extérieur.....	12
I.6.2. Physico-chimie des COVs en air intérieur.....	13
I.7. Réglementation Algérienne pour les émissions des polluants atmosphériques.....	14
I.8. Références Bibliographique.....	16
<b>Chapitre II: Techniques de prélèvement et d'extraction des COVs</b>	
II.1. Techniques d'échantillonnage et d'analyse des COVs.....	18
II.1.1. Echantillonnage de l'air.....	18
II.2. Echantillonnage sur des adsorbants.....	19
II.2.1. Echantillonnage passif sur des adsorbants.....	19
II.2.2. Echantillonnage actif sur des tubes d'adsorbants.....	19
II.3. Echantillonnage avec des canisters, sacs tedlar.....	20
II.4. Piégeage direct de l'air sur un piège cryo-concentrateur: échantillonnage on-line.....	20
II.5. Choix des adsorbants et optimisation de l'échantillonnage.....	23
II.5.1. Facteurs à considérer pour le choix d'un adsorbant.....	23
II.5.1.1. La « force » de l'adsorbant.....	23
II.5.1.2. Inertie du matériau adsorbant.....	23
II.5.1.3. Hydrophobicité.....	24
II.5.1.4. Domaine de stabilité en température et artefacts.....	24
II.5.1.5. Paramètres physiques.....	24
II.5.2. Nature des adsorbants disponibles.....	25

II.5.2.1. Les adsorbants minéraux.....	25
II.5.2.2. Les produits dérivés du carbone.....	25
II.5.2.3. Les tamis moléculaires carbonés.....	25
II.5.2.4. Les polymères poreux.....	25
II.5.3. Les adsorbants à lits simple ou multiples.....	27
II.5.4. Percage des COVs et notion de Safe Sampling Volume.....	29
II.6. Techniques d'extraction avec support d'extraction miniaturisé.....	29
II.6.1. Micro-extraction en phase solide (SPME).....	29
II.6.1.1. Choix de la phase stationnaire.....	31
II.6.1.2. Agitation.....	31
II.6.1.3. Ajout de sel et modification du pH.....	31
II.6.1.4. Récupération des analytes.....	32
II.6.1.5. Avantages et inconvénients de la méthode d'extraction.....	32
II.6.1.6. Applications.....	32
II.6.2. Extraction dynamique en phase solide (SPDE).....	32
II.6.3. Extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE).....	33
II.6.3.1. Applications.....	34
II.6.4. Micro-extraction par solide compacté (MEPS).....	34
II.6.4.1. Choix du support d'extraction.....	35
II.7. Méthode d'extraction des échantillons.....	35
II.7.1. Comparaison de l'extraction liquide et de la thermodésorption.....	35
II.8. Références Bibliographique.....	37
<b>Chapitre III:</b>	
<b>Techniques de détection des COVs dans les matrices environnementales</b>	
III.1. Les techniques d'analyses chromatographiques et leurs détecteurs.....	42
III.2. GC-FID.....	42
III.3. GC-MS.....	45
III.4. GC-PID.....	47
III.5. Autres techniques Spectroscopie.....	47
III.5.1. Proton Transfer Mass Spectrometry ou PTR-MS.....	49
III.6. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour les composés carbonylés.....	50
III.7. Thermodésorption.....	51
III.7.1. Principe général de la thermodésorption.....	51
III.7.2. Mesures en mode-online.....	54
III.7.3. Principe de génération des étalons gazeux.....	55
III.8. Références Bibliographiques.....	57
<b>Chapitre IV:</b>	
<b>Teneurs des COVs à travers le monde et évaluation de leur potentiel toxique</b>	
IV.1. Introduction.....	61
IV.2. Niveau atmosphériques des COVs polaires et apolaires en Algérie.....	61
IV.3. BTEXs.....	67
IV.3.1. Niveau atmosphériques des BTEXs à travers le monde.....	67
IV.3.2. BTEXs Sources.....	70
IV.3.3. Relation entre la pollution de l'air extérieur et intérieur.....	70
IV.3.4. Risque d'exposition au COVs.....	70

IV.3.4.1. Détermination de l'exposition par inhalation et le risque.....	70
IV.3.4.2. Calcul du risque chronique non cancéreux.....	71
IV.3.4.3. Calcul du risque de cancer.....	71
IV.4. COVs à risque cancéreux.....	71
IV.4.1. Benzène.....	71
IV.4.1.1. Utilisation et sources d'exposition.....	71
IV.4.1.2. Toxicocinétique.....	72
IV.4.1.3. Métabolisme.....	72
IV.4.1.4. Excrétion.....	72
IV.5. Le risque potentiel d'exposition au benzène.....	73
IV.5.1. Le risque potentiel d'exposition au benzène.....	73
IV.5.2. Classification du Benzène comme CMR.....	74
IV.6. Contrôle et réglementation du benzène.....	75
IV.7. Références Bibliographiques.....	77
<b>Conclusion</b>	
Conclusion.....	78

# Introduction Générale

## Introduction

La pollution de l'environnement est définie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) comme la contamination de l'environnement (Eau, sol et air) par un agent chimique, physique ou biologique dont la présence modifie les caractéristiques naturelles de cet environnement. En fonction de son niveau, la pollution de l'environnement peut affecter la santé humaine en occasionnant des symptômes allant de la gêne et des irritations des voies respiratoires aux pathologies aiguës ou chroniques, et elle peut aussi affecter ses ressources naturelles, par modification, dégradation et appauvrissement.

Aujourd'hui les conséquences de la pollution de l'environnement sont visibles pour les uns et les autres, et cela depuis la 1<sup>ère</sup> industrialisation, l'Homme et les activités anthropogéniques sont les premiers responsables à désastre qui a conduit dans un premier temps à un réchauffement climatique causé par les gaz à effet de serre, qui ont contribué à la naissance du phénomène dit « changement climatique » et ce dernier a provoqué ce qu'on appelle changement planétaire.

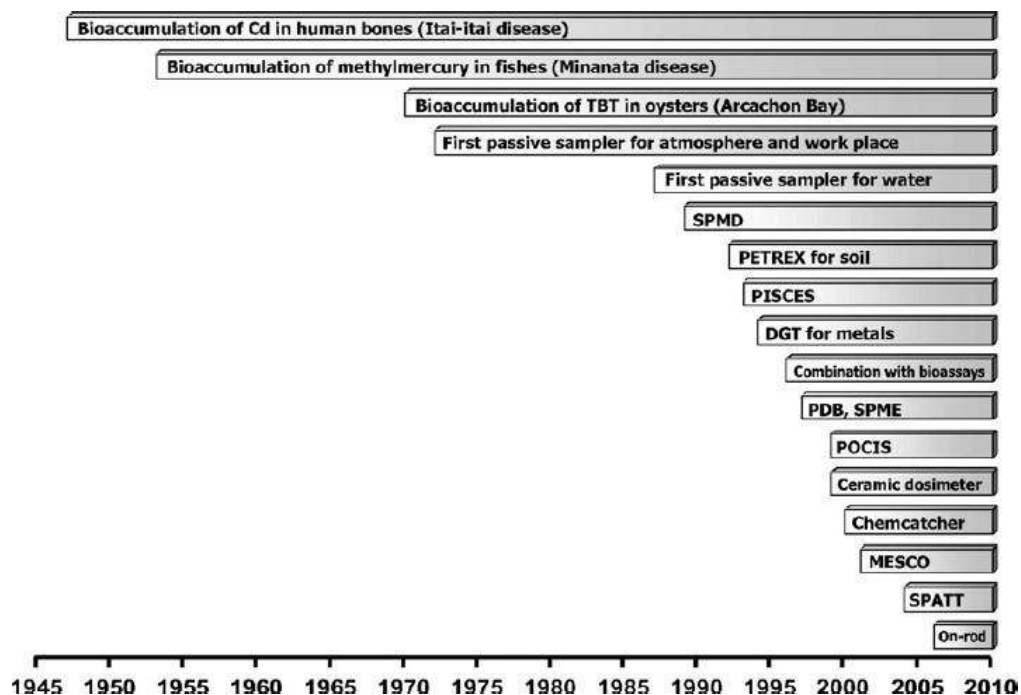
Ce résultat désastreux a incité les instances international non seulement de tiré la sonnette d'alarme, mais aussi de passer à l'action en multipliant les rencontres et les sommets connues sur le nom de sommets de la Terre, ce sont des rencontres décennales entre dirigeants mondiaux organisées depuis 1972 par l'ONU, avec pour but de définir les moyens de stimuler le développement durable au niveau mondial. Le premier sommet a eu lieu à Stockholm (Suède) en 1972, le deuxième à Nairobi (Kenya) en 1982, le troisième à Rio de Janeiro (Brésil) en 1992, le quatrième à Johannesburg (Afrique du Sud) en 2002 et le cinquième et dernier Sommet en date, appelé Rio+20, a également eu lieu à Rio de Janeiro en 2012.

Parmi les recommandations des sommets de la Terre est le contrôle continu des polluants et produits chimiques classés comme dangereux et provoquent des dégâts chez l'homme et l'environnement, ce contrôle continu se fait dans un but de vérifier le dépassement ou non des seuils limites fixé par les instances internationales.

Pour réaliser cette surveillance, il faut disposer d'une chaîne analytique débutant de l'échantillonnage des polluants visés dans leurs matrices environnementales de départ et passant par une étape d'extraction et finalement une étape d'analyse robuste visant à déterminer la concentration des polluants dans la matrice environnementale. Cette chaîne analytique doit être validée et certifiée dans le laboratoire afin de permettre de déterminer avec une précision acceptable la concentration d'un polluant visé à l'état de trace ou ultra-trace.

L'échantillonnage d'un polluants dans l'environnement (eau, air et sol) doit être représentatif, dans le but de se rapproché le plus possible de la valeur réelle en ce qui concerne la concentration de ce polluant dans sa matrice de départ. Si on examine les trois matrice environnementale, en l'occurrence air, eau et sol, on peut considéré l'air comme un milieu homogène dans sa globalité et surtout dans les endroits présentant une libre circulation des masse d'air (sans obstacles), pour l'eau il est considéré comme homogène lors d'un écoulement selon les lignes du courant, par contre, le sol est un milieu complètement hétérogène (horizontalement et verticalement). Cela nous amène à bien choisir notre plan d'échantillonnage, tout en considérons la matrice environnementale et le site d'échantillonnage en question, pour arrivé à définir un plan d'échantillonne représentatif.

L'échantillonnage des polluants peut se faire d'une manière passive (sans aucune force extérieure), uniquement basé sur les lois de physique gouvernant la diffusion moléculaire ou la perméation, ou bien avec une méthode active (présence d'une force extérieure comme une pompe). Les deux méthodes sont appliquées selon la nature du site, l'intensité de l'échantillonnage et le coût. Les techniques d'échantillonnage passif sont multipliées ces dernières décennies, il suffit juste d'examiner le nombre des publications apparues ces dernières années et la variété dans journaux dont elles apparues pour comprendre l'ampleur et l'importance que présente cette technique auprès de la communauté scientifique exerçant dans cette thématique. La Figure ci-dessous représente un Jalon dans le développement de techniques passives d'échantillonnage d'analytes provenant de différents milieux



La détermination de la concentration des composés organiques volatils (COVs) dans l'environnement nécessite des moyens analytiques robustes, permettant d'accéder à des concentrations de l'ordre des traces et parfois ultra-traces, la validation d'une procédure analytique au niveau de laboratoire est une étape cruciale et en même il faut qu'elle fait partie du routine quotidien en tant qu'une activité d'un laboratoire, pour arriver à des résultats qui s'approche le plus possible de la concentration réelle qui règne dans la matrice environnementale.

Cette chaîne analytique qui démarre d'un plan d'échantillonnage établie au préalable et se termine pour une technique analytique aboutissant à la détermination de la concentration du polluant en question, doit parfois passer par une étape d'extraction et parfois cette étape est éliminée de la chaîne analytique, cela est conditionné par la technique d'échantillonnage elle-même, d'autres techniques combine et intègre l'échantillonnage, extraction et analyse en une seule étape, des techniques appelés « Technique de mesure on line » ou repose sur la télédétection par des satellites conçus pour ce but, ces techniques sont utile pour cartographié la pollution par les COVs l'échelle régional et global.

Après avoir accéder à des concentrations de différents composés organiques volatils, des rapports de diagnostics seront établi pour déterminer les sources d'émissions afin de prendre des décisions visant à diminuer les activités de la source fortement émettrices des polluants visés.

Dans cette optique, ce mémoire vient d'inscrire pour répondre à la problématique liée a cette thématique, ce mémoire se subdivise en quatre chapitre, le premier chapitre traite des généralités sur les composés organiques volatils, par contre le deuxième et troisième chapitre s'occuperont des techniques d'échantillonnages, extractions et analytique, pour le dernier chapitre, les niveaux de concentration des COVs à travers le monde et dans différents matrices environnementales, ainsi que les rapports de diagnostics et l'évaluation du potentiel toxiques des COVs seront traité dans ce chapitre .

Chapitre I:  
**Chapitre I:**  
Généralités sur les composés organiques volatils  
**Généralités sur les composés organiques volatils**  
(COVs)



## I.1. Définition et propriétés des composés organiques volatils

Un Composé Organique Volatil (COV) se définit selon des critères chimiques et physiques. Les COVs appartiennent à la famille des composés organiques puisqu'ils contiennent au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres atomes tels que l'hydrogène, l'oxygène, les halogènes, le soufre, le phosphore, le silicium, ou l'azote. En outre, les COVs se différencient des autres composés organiques par leur volatilité dans les conditions normales de température et de pression (CNTP).

Ainsi, la directive européenne n°1999/13/CE définit un COV comme étant un composé organique ayant une pression de vapeur supérieure ou égale à 0,01 kPa à une température de 293,15 K ou possédant une volatilité correspondante dans des conditions particulières. Dans les CNTP (20 °C, 105 Pa), les COVs sont présents à l'état gazeux et possèdent une durée de vie et une réactivité suffisante pour intervenir dans des réactions photochimiques dans l'atmosphère. D'ailleurs selon l'agence américaine de la protection de l'environnement (US-EPA), un COV est un composé organique formé de carbone (à l'exclusion du CO, du CO<sub>2</sub>, de l'acide carbonique, des carbures métalliques et des carbonates) de faible volatilité et qui participe activement aux réactions photochimiques dans l'atmosphère. Cette définition s'accompagne d'une liste de composés exclus car leur réactivité chimique est négligeable. Par ailleurs, le méthane (CH<sub>4</sub>) principalement rejeté par les sources naturelles (fermentation, élevage, extraction et transport de gaz naturel) n'est pas considéré comme un COV de par sa présence à des seuils de concentration élevés (600 à 1200 µg.m<sup>-3</sup>) et du fait qu'il soit non toxique et peu réactif [1-2]. En revanche, il contribue de manière non négligeable à l'effet de serre. Le terme COVNM est ainsi utilisé pour désigner les Composés Organiques Volatils Non Méthaniques. Cependant, d'autres définitions basées sur la température d'ébullition des composés permettent de définir les COVs. D'ailleurs en se basant sur la classification adoptée par l'OMS en 1989 [3], on distingue les composés organiques très volatils, les composés organiques volatils et les composés organiques semi-volatils (Tableau I.1).

**Tableau I.1** : Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition (d'après OMS, 1989 [3])

	Description	Abréviation anglaise	Gamme de point d'ébullition
Catégorie 1	Composés organiques très volatils	VVOC	$T_{éb} < 50-100\text{ °C}$
Catégorie 2	Composés organiques volatils	VOC	$50-100\text{ °C} < T_{éb} < 240-260\text{ °C}$
Catégorie 3	Composés organiques semi-volatils	SVOC	$240-260\text{ °C} < T_{éb} < 380-400\text{ °C}$
Catégorie 4	<u>Composés organiques associés à des particules</u>	POM	$380\text{ °C} < T_{éb}$

Ainsi, une multitude de molécules provenant de familles chimiques diverses appartiennent à la famille des COVs. Selon Wolkoff et Nielsen (2001), les COVs représentent le groupe de polluants chimique le plus important rencontrés en air intérieur [4]. On peut classer les familles de COVs en deux groupes de composés chimiques :

- ✚ Les hydrocarbures qui comprennent les alcanes, alcènes, alcynes, les monoaromatiques, les monoterpènes, etc.
- ✚ Les composés organiques comportant un ou plusieurs hétéroatomes parmi lesquels on retrouve les aldéhydes, les cétones, les hydrocarbures halogénés, les alcools, les esters, etc.

## **I.2. Les sources de pollution**

En air intérieur comme en air extérieur, les origines des COVs peuvent être biogéniques ou anthropiques. Les émissions biogéniques proviennent des réactions métaboliques des êtres vivants (émissions végétales, animales ou terrestres) et peuvent participer activement à la pollution de l'air.

### **I.2.1. Les sources en air extérieur**

Dans la majeure partie des cas, l'origine des émissions de COVs dans l'atmosphère est anthropique. Certaines émissions biogéniques peuvent également être non négligeables comme les émissions de terpènes et en particulier de l'isoprène par la végétation [5-6]. Ces émissions contribuent également aux réactions photochimiques dans l'atmosphère conduisant notamment, à la formation d'ozone troposphérique. Les sources d'émissions anthropiques peuvent être classées en 3 catégories [7], on y retrouve l'ensemble des familles de COVs :

#### **I.2.1.1. Emissions du secteur industriel**

Certains procédés industriels impliquent l'utilisation de solvants (chimie fine, parachimie, application de peinture, imprimerie, colles et adhésifs, caoutchouc, produits d'entretien, parfums et cosmétiques, etc.). A titre d'exemple, les oléfines sont très utilisées comme agent de polymérisation dans le secteur pétrochimique. D'autres procédés industriels comme le raffinage du pétrole ou la production de boissons alcoolisées génèrent également des COVs (alcènes, ethanol, etc.). De nombreux COVs aromatiques sont générés également.

#### **I.2.1.2. Emissions liées au trafic et au transport**

On retrouve les rejets des gaz d'échappement et évaporation des carburants (stockage et distribution). On y retrouve surtout des composés monoaromatiques, les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, *m*-, *o*-, *p*-Xylènes), le benzène étant le plus abondant.

#### **I.2.1.2. Emissions du secteur tertiaire/résidentiel**

Le chauffage, l'utilisation de produits de nettoyage et de produits à usage domestique (peintures, produits d'entretien, parfums, cosmétiques) et le tabagisme représentent 40 % des

émissions dans certains pays européenne d'après des enquêtes et études menés dans ces pays en 2012.

### I.2.2. Les sources en air intérieur

De la même manière que les particules de l'air, on distingue deux sources de pollution principales en air intérieur :

- ✓ La contribution de l'air extérieur qui pénètre par les ouvrants, la ventilation ou par l'infiltration de l'air au travers du bâti.
- ✓ Les émissions intérieures qui peuvent être continues ou discontinues. Ces émissions sont pour la plupart dépendantes des conditions des locaux (hygrothermie) et peuvent présenter des variations saisonnières. Il faut également considérer que les matériaux de construction et l'ameublement peuvent agir comme des puits de COVs. En effet, les phénomènes de sorption, d'adsorption/désorption et les réactions en phase hétérogène avec les COVs et les surfaces agissent de manière importante sur les concentrations en air intérieur [8].

Le schéma de la Figure I.1 présente les sources récurrentes rencontrées en air intérieur dans les logements, les écoles, ou les bureaux. Le Tableau I.2, regroupe les principales sources intérieures de pollution et des polluants associés [9]



Figure I.1 : Les sources émettrices de COVs en air intérieur

**Tableau I.2 :** Principales sources intérieures de pollution et des polluants associés

<b>Famille</b>	<b>Polluants</b>	<b>Sources d'émissions</b>
Autres polluants	vapeur d'eau, CO <sub>2</sub>	Respiration, transpiration, évaporation
<b>Aldéhydes</b>	Formaldéhyde	Panneaux de particules, de fibres, en bois agglomérés, mousses isolantes, laques, colles, vernis, encres, résines, papier, produits ménagers, encens, émissions des livres et magazines neufs, fumée de tabac, photocopieurs.
	Acétaldéhyde	Fumée de tabac, panneaux de bois brut et de particules, isolants, photocopieurs.
	Acroléine	Gaz d'échappement automobile, fumée de tabac, combustion et chauffage des graisses animales et végétales.
	Benzaldéhyde Pentanal	Peinture à phase solvant, les photocopieurs. Emissions des livres et magazines neufs, peintures à phase solvant, panneaux de particules.
	Hexanal	Panneaux de particules, émissions des livres et magazines neufs, peintures à phase solvant, produit de traitement du bois (phase aqueuse), panneaux de bois brut.
<b>Hydrocarbures aromatiques</b>	Benzène	Carburants, tabagisme, produits de bricolage, ameublement, produits de construction et de décoration
	Toluène	Peintures, vernis, colles, encres, moquettes, tapis, calfatage
	Ethylbenzène	siliconé, vapeurs d'essence, imprimante, certains revêtements de sol
	Styrène	Carburants, cires
	Xylènes	Tabagisme, certains revêtements de sol
	1,2,4-TMB	Peintures, vernis, colles, insecticides, détergents, tabagisme Solvant pétrolier, carburants, goudrons, vernis
<b>Terpènes</b>	d-limonène	Tous les produits d'entretien pour la maison contenant des parfums, mais également dans les cosmétiques, les bougies
	alpha-pinène isoprène	parfumées, les désodorisants d'intérieurs, les lessives, ou encore les jouets parfumés, plantes Désodorisant, parfum d'intérieur, produit d'entretien plantes, occupants
<b>Monoaromatique halogéné</b>	1,4-dichlorobenzène	Anti-mite, désodorisant
<b>Alcènes halogénés</b>	Tetrachloroéthène trichloroéthène	Nettoyage à sec, moquettes, tapis Peintures, vernis, colles, dégraissant métaux
<b>Alcane</b>	undécane	White-spirit, colles pour sol, cires, vernis à bois, nettoyeurs sol

### **I.3. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur dans le monde**

Le Tableau I.3 présente les concentrations en COVs mesurées par 2 études de grande envergure. La première étude concerne une campagne de logements qui s'est déroulée entre 2003 et 2005. Cette étude avait pour objectif de dresser un premier état de la qualité de l'air intérieur dans des logements en France.

La deuxième étude est européenne, et connue sous le nom de projet AIRMEX (European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment). Elle a permis de mesurer les concentrations de 23 COVs dans 11 villes réparties sur plusieurs pays européens (Grèce, Pays-Bas, Belgique, Hongrie, Italie, Irlande, Finlande, Allemagne, Chypre). Ces mesures sont réparties sur 182 lieux de travail (bâtiments publics, écoles...), et 103 logements privés. Elles ont été effectuées sur 2 saisons (hiver et été) entre 2003 et 2008.

Pour ces 2 campagnes, les COVs mesurés (prélèvements passifs) ont été choisis en fonction de leur fréquence d'apparition dans les logements mais également en fonction de leur toxicité pour l'homme. Les mesures ont été effectuées simultanément en air intérieur et extérieur.

D'après les résultats de ces études, que ce soit pour les logements ou les bâtiments publics, les aldéhydes et les cétones présentent les concentrations les plus importantes avec des concentrations en formaldéhyde de l'ordre de  $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ . L'hexanal présente également de fortes concentrations variant de  $13,6 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour l'étude française à  $32 \mu\text{g.m}^{-3}$  pour l'étude européenne. La deuxième famille très représentée est celle des monoterpènes avec l'alpha-pinène et le d-limonène présents dans des concentrations moyennes respectives de 14,5 et  $29,2 \mu\text{g.m}^{-3}$  dans les logements et de 3,2 et  $9,4 \mu\text{g.m}^{-3}$  dans les bâtiments publics. Les alcanes sont, quant à eux, présents à des seuils de l'ordre de  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$  à l'exception du n-décane (entre 5,3 et  $14,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ ). Quant aux hydrocarbures aromatiques, les concentrations sont de l'ordre de  $2-5 \mu\text{g.m}^{-3}$  mis à part le toluène qui atteint des seuils de l'ordre de  $13 \mu\text{g.m}^{-3}$ . En air extérieur, à l'exception des BTEX qui peuvent atteindre des concentrations plus élevées, l'ensemble des COVs est présent à des concentrations inférieures ou égales à  $2 \mu\text{g.m}^{-3}$ .

Ces valeurs montrent bien le caractère plus pollué des espaces clos. En revanche, les polluants de l'air intérieur sont nombreux et ne présentent pas tous un intérêt équivalent en termes de santé publique. Dans la plupart des cas, les COVs présents en de telles concentrations peuvent occasionner des gênes et des irritations pour la santé des occupants. D'ailleurs, certains COVs à caractère mutagène ou cancérigène sont désormais réglementés voire interdits.

**Tableau I.3** : Concentrations en COVs dans des logements et écoles (en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) issues d'études Européennes [10-11].

	<b>Etude 1 (France)</b>		<b>Etude 2 (Europe)</b>	
<b>Caractéristiques</b>	541 Logements		103 Logements privés	Entre 128 et 188 bâtiments publics et écoles dans 11 villes européennes
	2003-2005		2003-2008	2003-2008
<b>Intérieur</b>				
<b>Composés</b>	Médiane-min-max ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )		Moyenne-min-max ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ )	
Acétaldéhyde	11,6 (10,8-12,3)		12,8 (3,7-41,3)	5,7 (1,4-336,8)
Acroléine	1,1 (1,0-1,3)		–	–
Propanal	–		3,0 (0,4-12,7)	3,0 (0,5-26,0)
Formaldéhyde	19,6 (18,4-21,0)		21,5 (3,9-57,2)	16,7 (1,5-49,7)
Hexanal	13,6 (12,6-14,7)		32,3 (6,2-198,1) 11,6	16,4 (1,2-159,6)
Acétone	–		(10,4-165,1) 2,8	5,7 (1,4-336,8)
Benzène	2,1 (1,9-2,2)		(0,4-32,1)	4,4 (0,5-63,7)
1,4-DCB	4,2 (3,7-4,8)		–	–
Ethylbenzène	2,3 (2,1-2,5)		1,5 (0,2-12,8)	2,4 (0,2-26,9)
<i>n</i> -Hexane	–		2,5 (0,2-78,4)	3,0 (0,3-33,3)
<i>n</i> -Heptane	–		1,2 (0,2-8,9)	1,0 (0,2-9,7)
<i>n</i> -Décane	5,3 (4,8-6,2)		17,3 (8,8-32,7)	14,4 (7,7-32,8)
Undécane	6,2 (5,6-7,1)		7,2 (0-113)	2,2 (0-19,5)
Styrène	1,0 (0,9-1,0)		0,4 (0-22,1)	0,2 (0-3,2)
Tétrachloroéthène	1,4 (1,2-1,6)		–	–
e	12,2 (11,4-13,7)		11,7 (1,3-160,6)	12,6 (1,0-103,8)
Toluène	1,0 <LOQ		–	–
Trichloroéthène	4,1 (3,7-4,4)		2,7 (0,3-58,9)	3,3 (0,2-44,3)
1,2,4-TMB	5,6 (5,1-6,0)		3,8 (0,5-28,1)	6,2 (0,7-75,1)
<i>m,p</i> -Xylène	2,3 (2,1-2,5)		1,8 (0,2-20,5)	2,2 (0,2-22,2)
<i>o</i> -Xylène	1,6 <LOQ		0,6 (0-11)	4,5 (0-136,5)
2-Butoxyéthanol	–		14,5 (0,2-214,1)	3,2 (0-47,3)
alpha-Pinène	–		29,2 (0-492,9)	9,4 (0-175,7)
d-Limonène	–		–	–
<b>Extérieur</b>				
Acétaldéhyde	1,3 (1,2-1,3)		0,3 (0,3-12,8)	
Acroléine	< LOQ		–	
Propanal	–		0,7 (0-1,9)	
Formaldéhyde	1,9 (1,8-2,0)		2,6 (0,3-7,3)	
Hexanal	0,5 (0,4-0,5)		0,9 (0,2-3,3)	
Acétone	–		0,3 (0,3-12,8)	
Benzène	< LOQ		3,2 (0,4-15,2)	
1,4-DCB	1,8 (1,6-1,9)		–	
Ethylbenzène	1,0 (1,0-1,1)		2,2 (0,2-17,9)	
<i>n</i> -Hexane	–		1,6 (0,3-6,0)	
<i>n</i> -Heptane	–		0,4 (0-0,7)	
<i>n</i> -Décane	1,9 (1,8-2,1)		6,2 (3,0-9,9)	
Undécane	1,8 (1,6-2,0)		0,6 (0-2,7)	
Styrène	0,4 (0,3-0,4)		0,1 (0-2,0)	
Tétrachloroéthène	< LOQ		–	

Toluène	3,5 (3,3-3,8)	11,5 (0,8-207,8)
Trichloroéthène	< LOQ	–
1.2.4-TMB	1,4 (1,3-1,4)	2,2 (0,2-16,3)
<i>m,p</i> -Xylène	2,4 (2,3-2,7)	5,7 (0,5-36,5)
<i>o</i> -Xylène	1,1 (1,0-1,2)	2 (0,2-12,3)
2-Butoxyéthanol	< LOQ	0 (0 - 0)
alpha-Pinène	–	0,1 (0-1,5)
d-Limonène	–	0,3 (0-2,4)

#### I.4. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur en Algérie

Malgré le peu de travaux enregistrés dans la littérature sur les niveaux de pollution par les composés organiques volatils dans les airs intérieurs et extérieurs en Algérie, mais on a pu comme même trouvés quelques données sur cette thématique, Le Tableau I.4, regroupe les niveaux de concentrations en composés volatils dans les airs intérieurs et extérieurs dans des sites Algériens.

**Tableau I.4 :** Concentrations en COVs en Algérie ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) [12-14]

Site/Année		Benzène	n-Heptane	Toluène	Ethylbenzène	<i>m,p</i> -Xylène	<i>o</i> -Xylène	Isopropylbenzene
Alger urbain 2006	Outdoor	9.6-27.1	–	15.2-39.2	0.9-6.3	3.2-19.2	7.6	–
Alger urbain 2001		19.8-52.1	–	43-165.5	12.5-64.4	43.4-316.7	16.6-224.8	–
Alger Décharge 2001		71	–	253	4	42	27	–
Alger industriel 2010		41 ± 4.9	149 ± 11.9	286 ± 33.2	96 ± 11.5	158 ± 23.1	137 ± 11.9	35 ± 1.1
Boumerdes urbain 2010		40 ± 2.2	n.d*	117 ± 22.7	n.d	n.d	n.d	n.d
Alger Tunnel 2010		89 ± 3.3	n.d	189 ± 5.8	23 ± 2.5	65 ± 4.1	34 ± 3.9	n.d
Alger urbain 2010	Indoor	24 ± 1.2	–	45 ± 2.0	16 ± 1.0	29 ± 1.2	10 ± 1.6	–
Alger industriel 2010		8–46	15–30	4–323	40 ± 9.9	11–195	17–49	5 ± 1.9
Boumerdes 2010		15–54	148 ± 17.5	129 ± 10.3	–	35 ± 3.3	20 ± 1.3	–

\* : non déterminée

#### I.5. Toxicité des COVs et réglementation

En relation avec leurs propriétés physico-chimiques, les COVs affectent des organes cibles divers comme les yeux, la gorge, et les organes respiratoires lors de l'inhalation. De même, l'action des COVs sur l'organisme peut favoriser des troubles cardiaques, digestifs ou du

système nerveux. Les COVs étant lipophiles, ils parviennent à traverser la peau et causent ainsi des irritations cutanées. En outre, certains d'entre eux sont considérés comme cancérigènes pour l'homme. A titre d'exemple, dans les années 80, le benzène a été classé cancérigène du groupe 1 par le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) tandis que le 1,3-Butadiène a été classé dans le groupe 2A, c'est-à-dire probablement cancérigène pour l'homme. Le styrène est, quant à lui, classé dans le groupe 2B (potentiellement cancérigènes).

Dans le but de prévenir et de limiter l'exposition des utilisateurs des produits et des travailleurs, l'OMS a établi des recommandations qui se traduisent par la détermination de valeurs guides en air intérieur pour plusieurs composés dont le benzène, le formaldéhyde, les tri- et tetrachloroéthène [15].

L'ANSES a également proposé des Valeurs Guides de Qualité de l'Air Intérieur (VGAI) pour de nombreux COVs relatives à des effets non cancérigène pour une exposition à court, moyen et long terme. De même, les lieux de travail doivent respecter les Valeurs Limites d'Exposition (VLE) et les Valeurs Moyennes d'Exposition (VME) qui correspondent respectivement aux valeurs de concentrations (pour un COV précis) maximale pour 15 min d'exposition, et à la moyenne hebdomadaire à raison de 8h d'exposition par jour. Au-delà de ces valeurs, l'exposition peut engendrer un risque pour la santé.

La législation a mis au point des mesures visant à réduire les émissions de COVs avec notamment la directive n° 99/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des émissions de COVs dues à l'utilisation de solvants dans certaines activités industrielles. Règlementé et surveillé dans l'air extérieur depuis 2000 au travers de la directive européenne 2000/69/CE intégrée depuis mai 2008 dans la Directive 2008/50/CE, les concentrations annuelles en benzène dans l'air ambiant ne doivent pas dépasser 5 µg.m<sup>-3</sup> depuis janvier 2010. Cependant, les principales réglementations relatives aux COVs s'appliquent également à la limitation des concentrations dans des compositions de produits de grande consommation. A cet effet, le décret n°2006-623 du 29 mai 2006 relatif « à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules » vise à limiter l'émission de certains COVs et à interdire l'utilisation de substances dangereuses comme le benzène.

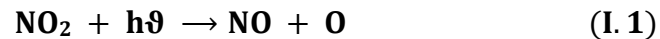


## I.6. Effet sur l'environnement

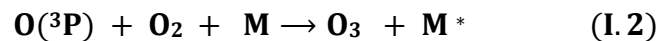
### I.6.1. Physico-chimie des COVs en air extérieur

L'atmosphère est un milieu oxydant et sa dynamique mène à des transformations conduisant majoritairement à l'oxydation des espèces présentes dans la troposphère (0 à 8 km d'altitude). Les oxydants principaux des COVs sont les radicaux HO<sup>•</sup> et NO<sub>3</sub><sup>•</sup> (espèce nocturne) ainsi que l'ozone, ce dernier réagissant seulement avec les molécules insaturées. On appelle réactivité photochimique (ou photo-oxydante) l'ensemble des mécanismes qui conduisent à la formation de O<sub>3</sub> et d'autres oxydants (peroxyde d'hydrogène, aldéhydes, etc.) sous l'effet du rayonnement UV à partir de précurseurs.

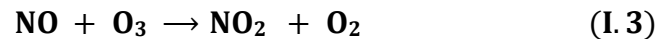
Sous l'effet des radiations UV ( $h\nu$ ,  $\lambda < 430 \text{ nm}$ ), le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> se photo-dissocie en monoxyde d'azote NO et en oxygène O à l'état fondamental :



Dans la troposphère, l'ozone O<sub>3</sub> est naturellement présent mais la formation de l'ozone photochimique est due à la recombinaison d'un atome d'oxygène O(<sup>3</sup>P), formé par la réaction précédente, avec une molécule de dioxygène, en présence d'une 3ème entité notée M dont le rôle est de récupérer l'énergie libérée :

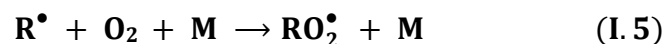
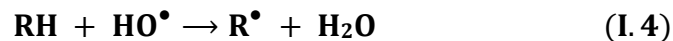


L'ozone réagit ensuite avec le monoxyde d'azote pour reformer du dioxyde d'azote et du dioxygène. Il s'établit ainsi un état quasi-stationnaire entre NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> :



Cependant, lorsque la troposphère est polluée, c'est-à-dire en présence de COVs (RH), ce cycle de réactions est modifié. En effet, le principal vecteur d'oxydation de l'atmosphère, le radical hydroxyle OH<sup>•</sup>, dégrade les COVs et conduit à la formation d'intermédiaires réactionnels de type peroxyde ROO<sup>•</sup>.

L'oxydation troposphérique est initiée par les radicaux HO<sup>•</sup> le jour et NO<sub>3</sub><sup>•</sup> la nuit et conduit aux radicaux peroxydes selon (I.4) et (I.5) :



Les radicaux peroxydes formés réagissent ensuite avec NO pour le convertir en NO<sub>2</sub> selon (I.6) :



Cette conversion est très efficace en milieu pollué du fait des concentrations élevées en NOx et en RO<sub>2</sub><sup>•</sup>. Ces derniers sont par conséquent qualifiés de précurseurs d'ozone. A l'issue de la

réaction (I.6) sont formés des radicaux  $RO^\bullet$  qui peuvent évoluer selon différentes voies à savoir réagir avec  $O_2$ , s'isomériser ou se décomposer. En outre, en milieu pollué et riche en  $NO_x$ , les radicaux  $RO_2^\bullet$  peuvent s'associer aux oxydes d'azote. L'ensemble de ces réactions génère de nombreux produits organiques secondaires, notamment des nitrates et des peroxy-nitrates.

### **I.6.2. Physico-chimie des COVs en air intérieur**

Les transformations chimiques prenant place en air intérieur sont différentes de celles de l'air extérieur de par les conditions de lumière, de température et d'humidité différentes. En outre, les niveaux de concentration en polluants auront tendance à être plus élevés car les phénomènes de dilution et d'échange y sont moins importants que dans l'atmosphère.

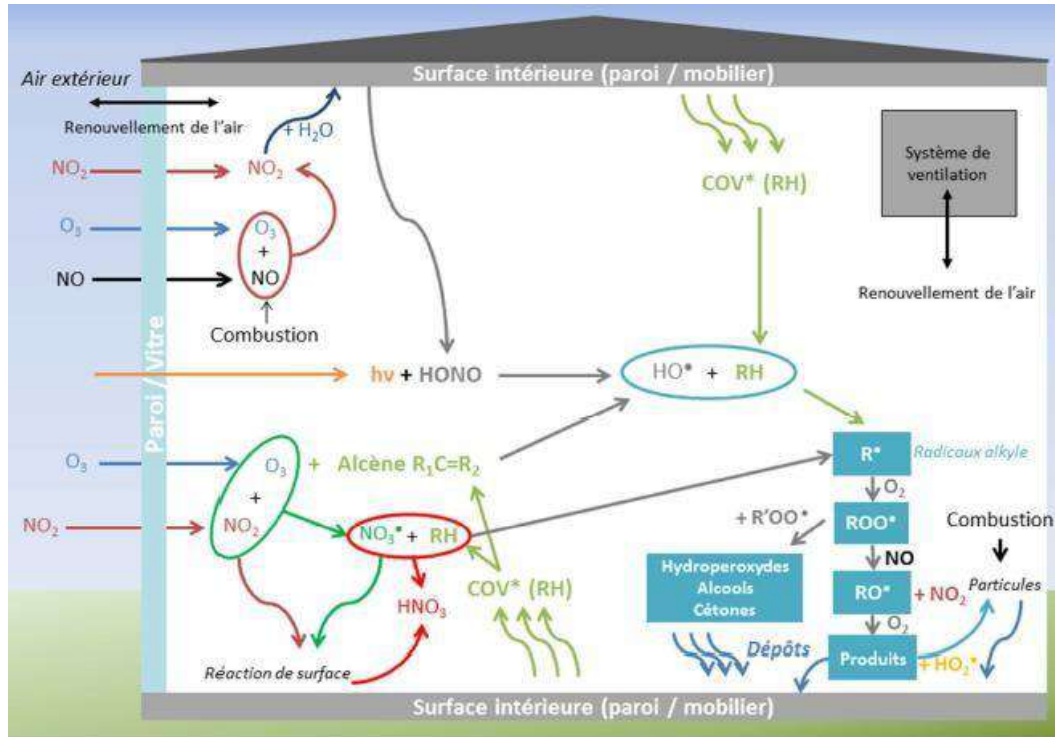
Si l'on considère le milieu intérieur comme une boîte renfermant un grand nombre d'espèces chimiques, il existe de nombreuses possibilités de réactions, tout en sachant que la réactivité chimique de certains composés transforme les espaces clos en véritables réacteurs chimiques multiphasiques. En effet, par rapport à l'air extérieur le rapport Surface/Volume (S/V) est plus important en air intérieur, ce qui favorise de fait les réactions de surface. Ainsi pour se produire, les transformations chimiques doivent avoir des temps de réactions assez courts, inférieurs au temps de renouvellement de l'air dans la pièce [16].

De plus, des phénomènes de photolyse différents de ceux de l'air extérieur prennent place, les vitres faisant écran aux radiations UV les plus courtes. Dans les anciens bâtiments, le verre ne laisse pas traverser les radiations avec  $\lambda < 400$  nm. Par contre, dans des bâtiments plus récents, comme celui investigué dans le chapitre IV, les vitres laissent passer les longueurs d'onde  $\lambda > 330-350$  nm.

Néanmoins, les réactions photochimiques en air intérieur à des longueurs d'onde plus élevées donnent lieu à la photolyse de certaines espèces comme l'acide nitreux HONO, formé par réaction hétérogène, et vont également générer des radicaux.

Le schéma de la Figure I.2 est un récapitulatif des réactions possibles en air intérieur qui prennent place à la fois en phase gazeuse et en phase hétérogène. Ces réactions sont susceptibles de générer des produits qui peuvent affecter le confort et la santé. La plupart de ces réactions dépendent directement ou indirectement de la présence d'ozone en air intérieur, en partie due à un apport extérieur.

Si aucune source d'ozone n'est présente (photocopieurs, imprimantes laser, etc.), les concentrations en ozone atteignent 20-30 % des valeurs extérieures dans les espaces modérément ventilés et 50-70 % dans les environnements très ventilés [16], l'ozone manquant ayant réagi avec les espèces chimiques présentes (COVs insaturés,  $NO_2$ , etc.).



**Figure I.2 :** Réactivité chimique en air intérieur (d'après Weschler et Shield, 1997 [16])

### I.7. Réglementation Algérienne pour les émissions des polluants atmosphériques

Le Décret Exécutif n°06-138 du 15 avril 2006, vient s'ajouter aux précédents décrets et lois et est là pour renforcer en termes de législation, les émissions et les rejets des polluants dans l'atmosphère par des sources fixes et mobiles (Tableau I. 5).

**Tableau I.5** : Valeurs limites des paramètres de rejets atmosphériques [17]

N°	Paramètres	Valeurs limites (mg Nm <sup>-3</sup> )	Tolérances des valeurs limites des industries anciennes
1	Poussières totales	50	100
2	Oxydes de soufre (exprimés en dioxyde de soufre)	300	500
3	Oxydes d'azote (exprimés en dioxyde d'azote)	300	500
4	Protoxyde d'azote	300	500
5	Chlorure d'hydrogène et autres composés inorganiques gazeux (exprimé en HCl)	50	100
6	Fluor et composés inorganiques de fluor (gaz, vésicule et particules), (exprimé en HCl)	10	20
7	Composés organiques volatils (rejet total de composés organiques volatils à l'exclusion du méthane)	150	200
8	Métaux et composés de métaux (gazeux et particulaires)	5	10
9	Rejets de cadmium, mercure, thallium et leurs composés	0,25	0,5
10	Rejets d'arsenic, sélénium, tellure et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes.	1	2
11	Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium, zinc et de leurs composés autres que ceux visés parmi les rejets de substances cancérigènes	5	10
12	Phosphine, phosgène	1	2
13	Acide cyanhydrique exprimé en HCN, Brome et composés inorganiques gazeux du chrome exprimés en HBr, Chlore exprimé en HCl, hydrogène sulfuré.	5	10
14	Ammoniac	50	100
15	Amiante	0,1	0,5
16	Autres fibres que l'amiante	1	50

## I.8. Références Bibliographiques

- [1] A. Calogirou, B.R. Larsen, C. Brussol, M. Duane, D. Kotzias, Decomposition of Terpenes by Ozone during Sampling on Tenax, *Analytical Chemistry*. 68 (1996) 1499–1506. doi:10.1021/ac950803i.
- [2] L. Chiappini, S. Rossignol, C. Rio, A. Ustache, S. Fable, J. Nicolle, et al., Formation d'aérosols organiques secondaires en air intérieur : le rôle des produits ménagers, *Pollution Atmosphérique*. (2012).
- [3] G. Buonanno, F.C. Fuoco, L. Morawska, L. Stabile, Airborne particle concentrations at schools measured at different spatial scales, *Atmospheric Environment*. 67 (2013) 38–45. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.048.
- [4] P.N. Pegas, T. Nunes, C.A. Alves, J.R. Silva, S.L.A. Vieira, A. Caseiro, et al., Indoor and outdoor characterisation of organic and inorganic compounds in city centre and suburban elementary schools of Aveiro, Portugal, *Atmospheric Environment*. 55 (2012) 80–89. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.059.
- [5] P.N. Pegas, M.G. Evtugina, C.A. Alves, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, et al., Outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon: a preliminary study, *Química Nova*. 33 (2010) 1145–1149. doi:10.1590/S0100-40422010000500027.
- [6] M. Rizk, M. Verrielle, S. Dusanter, C. Schoemaeker, S. Le Calvé, N. Locoge, Sorption of Organic gases onto Building Materials: Development of a new device for In-situ Measurements, in: 2014. 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong-Kong.
- [7] R. Rella, A. Sturaro, A. Vianello, Incorrect installation and use of materials as the cause of a severe air pollution incident in a school building, *Science of The Total Environment*. 487 (2014) 255–259. doi:10.1016/j.scitotenv.2014.04.031.
- [8] S. Król, J. Namieśnik, B. Zabiegała,  $\alpha$ -Pinene, 3-carene and d-limonene in indoor air of Polish apartments: The impact on air quality and human exposure, *Science of The Total Environment*. 468–469 (2014) 985–995. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.099.
- [9] Céline Liaud. (2015). 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 (France). Soutenue le 20 Novembre 2014.
- [10] C. Marlet, G. Lognay, Les monoterpènes : sources et implications dans la qualité de l'air intérieur, *Revue de Biotechnologie Agronomie Société et Environnement*. Volume 15 (2011).

<http://popups.ulg.ac.be/Base/document.php?id=8032> (accessed March 19, 2014).

- [11] E. Krugly, D. Martuzevicius, R. Sidaraviciute, D. Ciuzas, T. Prasauskas, V. Kauneliene, et al., Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools, *Atmospheric Environment*. 82 (2014) 298–306. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.10.042.
- [12] Yassaa, N., Meklati, B.Y., Brancaloni, E., Frattoni, M. and Cicciooli, P. (2001) Polar and non polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment* 35, (4), 787-801.
- [13] Kerbach, R., Boughedaoui, M., Bounoua, L. and Keddou, M. (2006) Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers, *Atmospheric Environment* 40, (21), 3995-4003.
- [14] Moussaoui Yacine, Cecinato Angelo, Assami Karim, Meklati Brahim-Youcef. Indoor and outdoor voc emissions in urban areas of northern Algeria, *Fresenius Environmental Bulletin* Volume: 21 Issue: 5 Pages: 1090-1098, 2012.
- [15] A. Boynard, A. Borbon, T. Leonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, et al., Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: Implication on emission ratios, *Atmospheric Environment*. 82 (2014) 258–267. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.039.
- [16] B. Tolnai, G. Barkó, J. Hlavay, A. Gelencsér, Evaluation of Carbo-pack B adsorbent for the tubetype-diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration, *Analyst*. 124 (1999) 1859–1863. doi:10.1039/A907872J.
- [17] JORAPD, Décret exécutif n° 06-138 du 16 Rabie El Aouel 1427 correspond au 15 Avril 2006, réglementant l'émission dans l'atmosphère de gaz, fumées, vapeurs, particules, liquides ou solides ainsi que les conditions dans lesquelles s'exerce leur contrôle.

## Chapitre II:

# Techniques de prélèvement et d'extraction des COVs

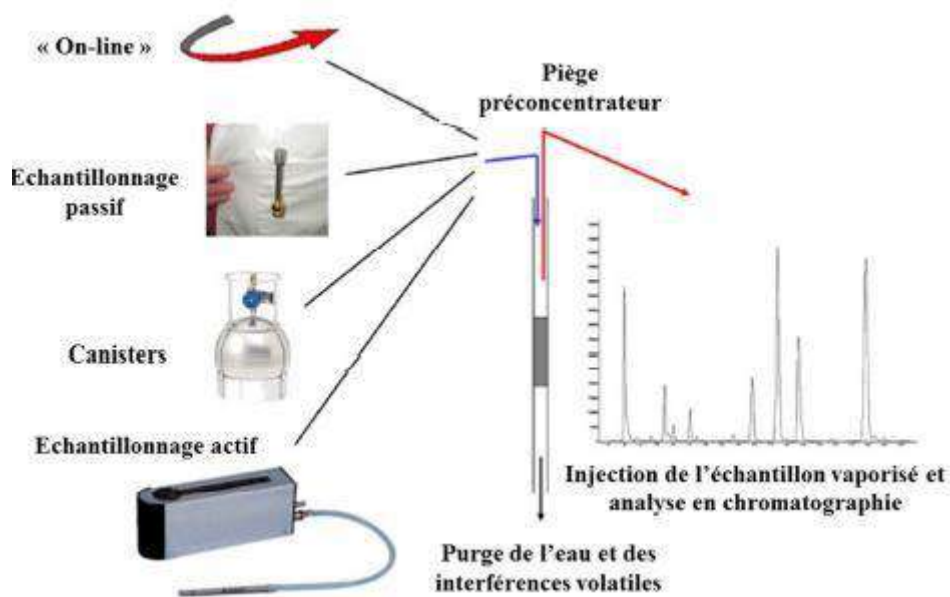
## II.1. Techniques d'échantillonnage et d'analyse des COVs

### II.1.1. Echantillonnage de l'air

Dans sa revue sur les méthodes d'échantillonnage d'air reposant sur l'utilisation d'un adsorbant [1], E. Woolfenden divise l'ensemble des méthodes en 4 catégories, qu'elle illustre avec le schéma repris en Figure I.1, à savoir :

- ✓ Echantillonnage passif ;
- ✓ Echantillonnage actif ;
- ✓ Utilisation de canisters et de sacs ;
- ✓ Utilisation du mode « on-line », technique directe d'analyse de l'air.

Après l'échantillonnage, la méthode la plus commune adaptée à l'analyse de centaines voire de milliers de COVs est la chromatographie en phase gazeuse couplée à un système de détection adéquat (MS, FID, PID, etc.).



**Figure II.1 :** Méthodes d'échantillonnage de l'air utilisant un adsorbant [1]

On procède ensuite à l'extraction des espèces piégées sur l'adsorbant soit par thermodésorption, soit par une extraction par solvant. La thermodésorption est un procédé d'extraction des molécules gazeuses qui repose sur la montée en température rapide de l'adsorbant afin de transférer les analytes sur un piège préconcentrateur maintenu à des températures sub-ambiantes grâce à un refroidissement par effet Peltier par exemple. Une 2ème étape de chauffage du piège permet de conduire les analytes vers le système chromatographique pour analyse. Cette technique d'extraction/injection, qui sera décrite en



détails au chapitre II, requiert l'utilisation d'un thermodésorbeur ou unité de préconcentration. Elle possède l'avantage d'être entièrement automatisée contrairement à l'extraction par solvant qui repose sur l'extraction des analytes piégés sur le support dans quelques millilitres de solvant avant d'en analyser un faible volume par chromatographie. Les 4 techniques présentées ci-dessous utilisent toutes la thermodésorption.

## **II.2. Echantillonnage sur des adsorbants**

### **II.2.1 Echantillonnage passif sur des adsorbants**

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 [2] qui fait intervenir la durée d'exposition. La durée d'exposition des tubes est en général de 7 heures [3] 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. Un des points critiques demeure la détermination des débits d'échantillonnage qui permettent de relier la masse mesurée à la concentration. 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 [4-5]. Les capteurs passifs les plus répandus sont les tubes à symétrie radiale Radiello ; ils sont utilisés notamment pour le piégeage des BTEX [6] ou des composés chlorés [7]. Les débits d'échantillonnage des tubes à diffusion radiale sont de l'ordre de plusieurs dizaines de  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  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  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### **II.2.2. Echantillonnage actif sur des tubes d'adsorbants**

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 COVs 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  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . 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 COVs, un certain nombre de tubes aux cotes standardisées sont actuellement sur le marché et possèdent l'avantage d'être directement compatibles avec les unités de thermodésorption commercialisées [1]. 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 maximum). 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. Il est à noter que ces tubes peuvent également être utilisés comme capteurs passifs diffusifs. Les facteurs limitant les performances de l'échantillonnage actif sont en relation avec le choix des adsorbants et la préparation des tubes.

### **II. 3. Echantillonnage avec des canisters, sacs tedlar**

Cette méthode d'échantillonnage est une bonne alternative à l'échantillonnage basé sur des adsorbants en particulier pour piéger les composés très volatils comme l'acétylène. Ces composés sont en effet difficiles à conserver piégés au sein des tubes d'adsorbant de par leur grande volatilité. Le canister est un dispositif de prélèvement d'air, qui permet des mesures quantitatives de certains gaz. Il consiste en un récipient sphérique de plusieurs litres (1 à 15 L) en acier inoxydable rendu inerte. Les volumes de 3 et 6 L étant les plus fréquents. Il est placé sous dépression et l'ouverture de sa vanne d'entrée permet un prélèvement instantané de l'air. Pour l'analyse, un aliquot gazeux du canister est transféré au niveau du piège préconcentrateur du thermodésorbeur. Cette méthode de prélèvement est notamment utilisée par l'US-EPA au travers des méthodes TO-14 [8] et TO-15. Il est également possible de collecter de l'air à l'intérieur de sacs, les sacs Tedlar® qui permettent de collecter 500 mL à 100 L d'air dont la stabilité n'est que de l'ordre de 24 à 48 h [1,9]. La principale difficulté de ces types de prélèvement réside dans la conservation d'une atmosphère statique. En effet, en cas de faibles concentrations, les analytes peuvent interagir avec les parois du canister par adsorption, condensation, ou se « dissoudre » en présence d'humidité. La présence potentielle de l'eau, de NO<sub>x</sub> ou d'O<sub>3</sub> dans ces échantillons est là encore un des inconvénients.

### **II. 4. Piégeage direct de l'air sur un piège cryo-concentrateur: échantillonnage on-line**

Cette technique est la méthode la plus directe d'analyse de l'air puisqu'elle consiste à échantillonner directement l'air sur le piège préconcentrateur du thermodésorbeur. Pour une

meilleure efficacité de piégeage, le piège est placé à basse température. Elle possède l'avantage de réduire les erreurs dues aux éventuelles réactions intervenant durant le stockage des tubes d'adsorbant avant analyse [9] mais nécessite cependant de déplacer l'ensemble du système d'analyse (thermodésorbeur, GC et détecteur) sur le site de prélèvement. Le débit et la durée de prélèvement sont commandés par le thermodésorbeur. Il est toutefois recommandé d'évaluer le volume de perçage des analytes ciblés qui correspond au volume au-delà duquel l'analyte n'est plus retenu. En effet, la quantité d'adsorbant contenue dans le piège est faible aux regards de celle introduite dans les tubes d'adsorbants. A l'issue de l'échantillonnage, le piège est chauffé et transfère les analytes sur la colonne chromatographique. Cette technique permet d'observer l'évolution des concentrations en COVs en temps quasi-réel [9] puisque le pas de temps est fixé par la durée totale d'un cycle « prélèvement + analyse ». De plus, elle a notamment fait ses preuves pour l'analyse de composés légers notamment les précurseurs d'ozone de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub> [10-11]. Cette méthode de prélèvement a d'ailleurs permis à Boynard et ses collaborateurs de déterminer les variations de COVNM d'origines anthropogéniques à Paris, Grenoble, Marseille et Strasbourg [11]. L'ensemble de ces techniques nécessitent un transfert direct des analytes sur le piège préconcentrateur. Pour ce faire, l'unité de thermodésorption opère à des débits d'échantillonnage (ou de désorption) compris entre 10 et 30 mL.min<sup>-1</sup> [1] aboutissant à des volumes de l'ordre de 0,1 à 1 L. Le piège doit désorber rapidement les analytes dans un volume minimum de gaz vecteur afin d'éviter la diffusion qui conduit à des pics plus larges et ainsi à une diminution de la sensibilité. Ainsi un piège est d'autant plus efficace que sa taille est petite. En effet, les pièges préconcentrateurs sont limités par leur diamètre mais doivent pouvoir contenir une quantité suffisamment importante d'adsorbant pour piéger les analytes, en particulier les plus légers. De plus, leurs tailles doivent être suffisantes pour empêcher la glace formée lors d'analyse d'échantillons humides de bloquer le flux de gaz. L'eau est en effet un des facteurs limitant en thermodésorption qui peut être résolu notamment par l'utilisation d'adsorbants hydrophobes ou par séchage de l'échantillon sur une membrane en Nafion dans le cas du mode « online ».

Le Tableau II.1 résume les caractéristiques, avantages et inconvénients des méthodes de prélèvement de l'air listées précédemment. L'échantillonnage actif rassemble de nombreuses caractéristiques recherchées pour déterminer les variations temporelles des concentrations en COVs sur une durée raisonnable. De plus, la durée de stockage des tubes présente un délai convenable. L'avantage majeur est la possibilité de cibler les COVs à piéger en sélectionnant les adsorbants adaptés.

**Tableau II.1:** Comparaison des différents types de prélèvement d'air pour l'analyse des COVs (alcanes,alcènes, monoaromatiques, terpènes, etc.)

Prélèvement	Durée	Débit (mL.min-1)	V (L)	Adsorbants	Stockage	Nombre d'analyses	Utilisation	Remarques
Passif	en moyenne 7 jours	env. 25 (à évaluer)	-	1 adsorbant de 100 à 600 mg	1 mois	1	100 fois Peu coûteux	Variation spatiales possible
Actif	30 min à plusieurs heures	20 à 200	0,1 à 100	1-3 adsorbants de 100 à 600 mg env.	1 mois avec bouchons hermétiques	1	100 fois	Nécessite source d'énergie pour pompe et RDM  Détermination des variations spatiales d'un polluant difficiles
Canisters, sacs	instantané à 24 h	-	1-15	-	24-48h pour les sacs	2-3 (dépend du volume prélevé /analys	A l'infini pour les canisters/ quelques fois pour les sacs	Coûteux Difficultés de conservation
"On-line"	quelques minutes à 50 min	10 à 30	0,1 -1	1-3 adsorbants de 10 à 50 mg	analyse directe	1	100 fois, dépend de l'état du piège	Echantillonnage direct de l'air Difficulté de transport du système

## **II.5. Choix des adsorbants et optimisation de l'échantillonnage**

Le choix d'un adsorbant nécessite de considérer certains facteurs lors de sa sélection à savoir sa force, son comportement au contact de l'eau, son domaine de stabilité, etc. Une fois l'adsorbant sélectionné, il peut être associé à plusieurs autres afin d'élargir l'éventail de polluants à piéger. L'ensemble des caractéristiques présentées ci-dessous est résumé dans le Tableau II.2.

### **II.5.1. Facteurs à considérer pour le choix d'un adsorbant**

#### **II.5.1.1. La « force » de l'adsorbant**

On parle de la force d'un adsorbant pour définir la force des interactions qu'il établit avec les COVs. Lors de l'échantillonnage actif, les COVs s'adsorbent à la surface ou s'intègrent dans les pores selon des mécanismes de physisorption. L'adsorbant choisi pour piéger les COVs doit être suffisamment fort pour retenir les analytes ciblés lors du prélèvement sans pour autant affecter l'efficacité et la rapidité de la désorption. On distingue les adsorbants faibles, moyens et forts. La force d'un adsorbant est souvent mesurée par la détermination du volume de perçage [12]. Ce paramètre est fonction de la quantité d'adsorbant, de la température et de l'humidité. Il est essentiel d'adapter le choix de l'adsorbant aux molécules ciblées. En effet, choisir un adsorbant trop faible pour les molécules ciblées, implique la nécessité de pallier au perçage en augmentant la quantité d'adsorbant dans le tube. Rappelons cependant qu'une quantité trop importante dans le piège préconcentrateur peut conduire à une diminution de la sensibilité car la durée de désorption sera plus longue. De même, une quantité trop importante dans les tubes de prélèvement peut engendrer des interférences dans les blancs dont il est difficile de s'affranchir ; la purge du tube sera également moins efficace.

#### **II.5.1.2. Inertie du matériau adsorbant**

Certains adsorbants possèdent des résidus métalliques qui rendent le matériau réactif. C'est en particulier le cas des noirs de carbone d'origine naturelle. Ce type de matériau peut parfois s'avérer réactif vis-à-vis d'espèces comme les amines ou les terpènes [12].

#### **II.5.1.3. Hydrophobicité**

Les adsorbants de force faible à moyenne sont très hydrophobes les rendant parfaitement adaptés à l'échantillonnage en milieu fortement humide ( $RH > 80\%$ ) [13]. En revanche, les adsorbants forts, notamment les tamis moléculaires, retiennent très bien l'eau (potentiellement présente en grande quantité dans l'air) ce qui peut conduire à une baisse de leurs propriétés de rétention. Lors de prélèvements en milieu humide, il semblerait qu'une monocouche d'eau occupe une part importante des micropores de l'adsorbant. Gawrys et ses collaborateurs [14] ont montré que le seuil limite d'utilisation du Carbosieve<sup>TMSIII</sup>, du Carboxen<sup>TM569</sup> et du

Carboxen<sup>TM1001</sup> était atteint pour un taux d'humidité RH de 35 %. Le Carboxen<sup>TM1000</sup> permet de travailler à RH= 45 %.

#### **II.5.1.4. Domaine de stabilité en température et artefacts**

Les adsorbants sont en général stables sur une gamme de température allant jusqu'à 350 °C dans le cas des Tenax et jusqu'à 400 °C pour la plupart des adsorbants à base de carbone. En aucun cas ces températures maximales ne doivent être atteintes afin de s'assurer que la structure du matériau utilisé comme adsorbant ne soit pas modifiée. L'utilisation des températures maximales intervient généralement lors de l'étape de conditionnement des matériaux qui doit permettre de s'affranchir de toutes contaminations. Le conditionnement est réalisé à haute température sous flux de gaz inerte (50-100 mL.min<sup>-1</sup>) [15]. Cependant, certains adsorbants sont plus susceptibles de présenter des artefacts [12]. En effet, les adsorbants de type Chromosorb® et PoraPak<sup>TM</sup> présentent des artefacts avec des pics de l'ordre de 5 à 10 ng ; cela est probablement dû à leurs domaines de stabilité qui ne dépassent pas 225 °C ne permettant pas une désorption complète à température suffisamment élevée. En revanche, les noirs de carbone et tamis moléculaire présentent peu d'artefacts allant de 0,01 à 1 ng. De plus, les tamis moléculaire nécessitent un conditionnement plus long et répété et peuvent être contaminés de manière irréversible par des COVs plus volatiles que les xylènes (en C<sub>8</sub>) [12]. Par ailleurs, certains adsorbants sont connus pour leur capacité à générer des artefacts avec l'ozone comme le pentanal avec le Tenax® TA ou le 1-octène ou 1-nonène avec le Carboxen<sup>TM</sup> [16].

#### **II.5.1.5. Paramètres physiques**

Les adsorbants forts sont doués d'une grande surface spécifique. En effet, avec plusieurs centaines de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de surface spécifique, le Carboxen<sup>TM</sup> constitue l'adsorbant le plus fort juste après le charbon actif (voir Tableau II.2). La taille des particules utilisée varie entre 30 et 80 mesh (0,6- 0,2 mm de diamètre). Les noirs de carbone graphitisés sont très friables et sujet à la formation de particules très fines lors de la fabrication. Au fur et à mesure des utilisations, il est probable que la formation de fines particules augmentent l'impédance du tube jusqu'à atteindre la limite de la pompe utilisée [12].

#### **II.5.2. Nature des adsorbants disponibles**

Une large gamme de supports poreux adsorbants de forces variables est utilisée pour piéger les polluants présents dans une atmosphère tels que des charbons actifs, des résines, des tamis moléculaires, etc. Les plus communs et leurs caractéristiques sont présentés au Tableau II.2.

Le charbon actif est un des premiers adsorbants utilisé, possédant une grande surface spécifique (800-1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) son utilisation est adaptée au piégeage de nombreux COVs

notamment les hydrocarbures. Il est produit à partir de matière organique végétale riche en carbone (bois, écorces, coque de noix de coco, noyaux de fruits, etc.). Le charbon actif étant hydrophile, on procède à l'extraction des analytes par solvant et non par thermodésorption qui ne permet de désorber que les composés les plus volatils et non polaires [1,12]. Le solvant le plus communément employé est le CS<sub>2</sub>. Afin de s'affranchir des effets du charbon actif, 4 familles de matériaux sont utilisées [9,17-18]:

**II.5.2.1. Les adsorbants minéraux :** les adsorbants les plus connus sont la famille des Chromosorb® G, P et W, des terres de diatomées. On retrouve également les supports à base de silice (Florisil, Chromosil, etc.) ou les tamis moléculaires (alumino-silicates métalliques de synthèse).

#### **II.5.2.2. Les produits dérivés du carbone**

Sont hydrophobes, non poreux et non spécifiques. Les Carbographe® type 1 et 2 sont des noirs de carbone graphitisés marqués par leur surface spécifique respective de 90 et 12 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Dans la même famille, les Carbotrap® (20/40 mesh) et Carbopack® (60/80mesh) se caractérisent par leurs surfaces spécifiques respectives de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la série B et 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour la série C.

#### **II.5.2.3. Les tamis moléculaires carbonés**

Carbosieve®, Carboxen®, Anasorb®CMS ou Amborsorb® sont microporeux et caractérisés par leur grande surface spécifique (800 à 1200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) et leur stabilité thermique allant jusqu'à 400°C. L'adsorption des composés est non-spécifique et surtout adaptée au piégeage des composés très volatils.

#### **II.5.2.4. Les polymères poreux**

Parmi les différentes familles on peut citer les résines Amberlite® XAD, les Tenax® TA et GR sont des polymères d'oxyde 2,6-diphényle (le GR contient en plus du carbone graphitisé), les Chromosorb® série 100 sont des copolymères à base de styrène et de divinylbenzène, et les PoraPak® sont des copolymères à base d'éthylvinylbenzène et de divinylbenzène.

Ces matériaux possèdent un caractère très hydrophobe et sont relativement inertes. Outre la thermodésorption, les Tenax et résines XAD peuvent être extraits par solvant.

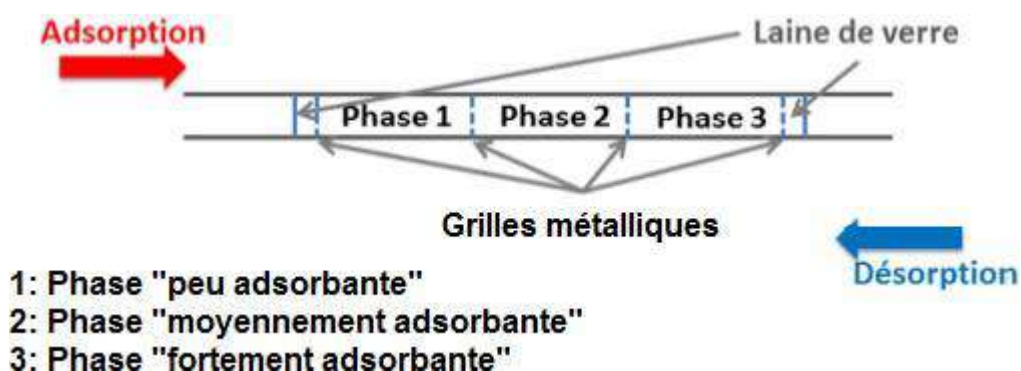
**Tableau II.2** : Caractéristiques de quelques adsorbants fréquemment employés [9,18–22]

Type	Gamme	Surface spécifique (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Force	T <sub>max</sub> d'utilisation	Rétention d'eau	Exemple de COVs
Charbon actif	C2-C5	> 1000	très fort	400 °C	hydrophile	Hydrocarbures, composés très volatils
<b>Tamis moléculaires carbonés</b>						
Carbosieve <sup>TM</sup> MSIII	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>	975	très fort	>400 °C	Hydrophile	Composés très volatils comme les hydrocarbures en C <sub>2</sub> et C <sub>3</sub>
Carboxen <sup>TM</sup> 1000	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1200	très fort	>400 °C	Hydrophile	
Carboxen <sup>TM</sup> 1003	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>	1000	très fort	>400 °C	Hydrophile	
<b>Noirs de carbone graphitisés</b>						
Carbopack <sup>TM</sup> X	C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	240	moyen	400 °C	hydrophobe	large gamme de COVs : BTEX, hydrocarbures, cétones, aldéhydes et alcools dont T <sub>éb</sub> >75°C, terpènes (scrubber O <sub>3</sub> )
Carbograph 1, Carbopack/ Carbotrap <sup>TM</sup> B	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	100	moyen	>400 °C	hydrophobe	
Carbopack / Carbotrap <sup>TM</sup> Y	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	24	faible	>400 °C	hydrophobe	Hydrocarbures jusqu'à C <sub>20</sub> , alkyl-benzène, terpènes (scrubber O <sub>3</sub> )
Carbograph 2, Carbopack / Carbotrap <sup>TM</sup> C	C <sub>8</sub> -C <sub>20</sub>	10-12	faible	>400 °C	hydrophobe	
<b>Polymères organiques poreux</b>						
Tenax <sup>TM</sup> TA	C <sub>7</sub> -C <sub>26</sub>	35	faible	350 °C	hydrophobe	Aromatiques sauf le benzène, composés apolaire avec T <sub>éb</sub> >100°C ou faiblement polaire, terpènes (scrubber O <sub>3</sub> )
Tenax <sup>TM</sup> GR	C <sub>7</sub> -C <sub>30</sub>	35	faible	350 °C	hydrophobe	alkylbenzènes, HAPs, PCBs + les mêmes que Tenax TA
Chromosorb <sup>TM</sup> 106	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	750	moyen	225-250 °C	hydrophobe	Large gamme de COVs dont les oxygénés
Porapak <sup>TM</sup> N	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	550	moyen	250 °C	hydrophobe	



### II.5.3. Les adsorbants à lits simple ou multiples

Compte tenu de la multitude de COVs présents dans l'air, aucun adsorbant n'est universel. Ainsi, afin d'élargir la gamme de polluants piégés, il est possible d'associer 2 voire 3 adsorbants différents au sein du même tube de prélèvement. Le principe consiste à associer des adsorbants de forces différentes à savoir des adsorbants considérés comme « forts » de type tamis moléculaire (Carbosieve<sup>TMSIII</sup> ou Carboxen<sup>TM1000</sup>) pour piéger les molécules les plus volatiles avec des adsorbants de force moyenne à faible (Carbopack<sup>TMB</sup> ou C) pour les moins volatiles. Le tube est fabriqué de telle manière que lors de l'échantillonnage, l'adsorbant traversé en premier soit le plus faible comme illustré en Figure II.2. Il faut toutefois prendre garde à ce que des COVs associés à l'adsorbant le plus faible ne migrent pas vers l'adsorbant le plus fort lors du stockage d'un adsorbant à lit multiple car il peut se créer des liaisons irréversibles. C'est pourquoi il est recommandé d'analyser rapidement ces tubes. Par ailleurs, de nombreux adsorbants à lits multiples qui ont faits leurs preuves en atmosphère urbaine existent sous forme commerciale comme le montre le Tableau II.3.



**Figure II.2 :** Conception d'un tube d'adsorbant à lits multiples

Comme on peut le constater avec le Tableau II.2, ces différents adsorbants proposent une large gamme de COVs à piéger.

**Tableau II.3:** Quelques tubes « universels » et leur domaine d'application [12, 23]

	Ordre phase	Adsorbant	Domaine	Méthodes de références	Remarques
Air Toxic	1	Carbopack <sup>TM</sup> B	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>	US-EPA TO-14, TO-17	Utilisation en proportions 2:1 ou 1:1
	2	Carboxen 1000 <sup>TM</sup>	C <sub>2-3</sub> -C <sub>5</sub>		Rétention quantitative de l'éthane pour de faibles volumes d'air Désorption efficace des C <sub>12</sub>
Carbotrap <sup>TM</sup> 300	1	Carbopack <sup>TM</sup> C	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	US-EPA TO-2, TO-3, TO-17	Utilisation en proportions 1:1:1
	2	Carbopack <sup>TM</sup> B	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>		Retention quantitative de C <sub>2</sub> à C <sub>26</sub> si remplacement du Carbopack C par Tenax TA
	3	Carbosieve <sup>TM</sup> SIII	C <sub>2</sub> -C <sub>6</sub>		
Carbotrap <sup>TM</sup> 349	1	Carbopack <sup>TM</sup> Y	C <sub>12</sub> -C <sub>20</sub>	2549 du NIOSH <sup>a</sup>	Tube standard de chez Perkin Elmer avec 90 mg Carbopack <sup>TM</sup> Y, 115 mg Carbopack <sup>TM</sup> B, 150 mg Carboxen <sup>TM</sup> 1003
	2	Carbopack <sup>TM</sup> B	C <sub>5</sub> -C <sub>12</sub>		
	3	Carboxen <sup>TM</sup> 1003	C <sub>3</sub> -C <sub>5</sub>		

<sup>a</sup>National Institute for Occupational Safety and Health

Il est donc envisagé d'utiliser une association d'au moins 2 adsorbants. Parmi notre sélection de COVs, la molécule qui comporte le plus d'atomes de carbones dans notre cas est le undécane, le CarbopackTMB offre donc une gamme de piégeage suffisante. De plus, de par ses interactions nonspécifiques il permet de piéger différentes familles de COVs comme les hydrocarbures, les COVs oxygénés et les terpènes. Cependant, certaines études utilisant le CarbopackTMB ou le TenaxTMTA mettent en évidence la nécessité d'utiliser des scrubbers d'ozone pour prélever les terpènes, ces composés réagissant avec ce dernier même une fois adsorbés [21, 24]. Cependant, le plus souvent en air intérieur, les niveaux d'ozone devraient être mineurs et ne pas représenter un risque d'artefact.

Etant donné les hydrocarbures légers à prélever (éthane, éthène, propane, etc.), le tube de type Air Toxic du Tableau II.3 semble adapté pour piéger l'ensemble des COVs ciblés. Les interactions de physisorption non spécifiques mises en jeu avec ces 2 types d'adsorbants devrait permettre de piéger l'ensemble des COVs de type hydrocarbures, monoaromatiques, monoterpènes, aldéhydes et cétones, etc. Par ailleurs, la méthode TO-17 de l'US-EPA semble confirmer ce choix en proposant ce type d'adsorbant pour de nombreux COVs ; même si les terpènes et certains aldéhydes (à l'exception du butanal) ne sont pas considérés dans cette méthode [22].

#### **II.5.4. Perçage des COVs et notion de Safe Sampling Volume**

Le volume de perçage correspond au volume maximum d'air qu'il est possible de faire passer au travers de l'adsorbant et qui assure un piégeage quantitatif du COV. Plusieurs paramètres influencent cette valeur en particulier la température et la nature de l'adsorbant sélectionné. Dans une moindre mesure, le débit d'échantillonnage peut légèrement influencer ce volume [12]. Lorsque ces valeurs ne sont pas disponibles il est préférable de les déterminer pour l'adsorbant sélectionné. Les aires des pics de COVs obtenus après piégeage et analyse sont alors tracées en fonction du volume d'échantillonnage.

Le point à partir duquel l'aire et le volume ne sont plus proportionnels correspond au volume de perçage. Afin de s'assurer de ne jamais atteindre cette valeur, un « volume de sécurité » ou Safe Sampling Volume (SSV) a été introduit et correspond, selon les définitions, à 1/2 ou 2/3 du volume de perçage. En général, lorsque le SSV est inférieur à 2 L pour un tube donné (et donc pour une quantité d'adsorbant donnée), il est recommandé d'ajouter un adsorbant plus fort [15].

La méthode TO-17 de l'US-EPA [22] présente une liste de COVs dont le volume de perçage pour le tube de type Air Toxic (160 mg Carbopack<sup>TMB</sup>/70 mg Carbosieve<sup>TMSIII</sup>) est supérieur à 5 L pour les BTEX, les triméthylbenzènes, les dichlorobenzène, le chlorobenzène, le 1,3-butadiène, l'isoprène, les tri- et tétrachloroéthène, l'acétone et la 2-butanone. Ces tests ont été effectués pour RH = 20 et 65 % ce qui correspond aux valeurs de RH mesurées le plus souvent en air intérieur. Ainsi, ces résultats semblent plaider en faveur d'un mélange de type Air Toxic comme choix d'adsorbant pour le développement de notre méthode d'analyse comportant plusieurs COVs.

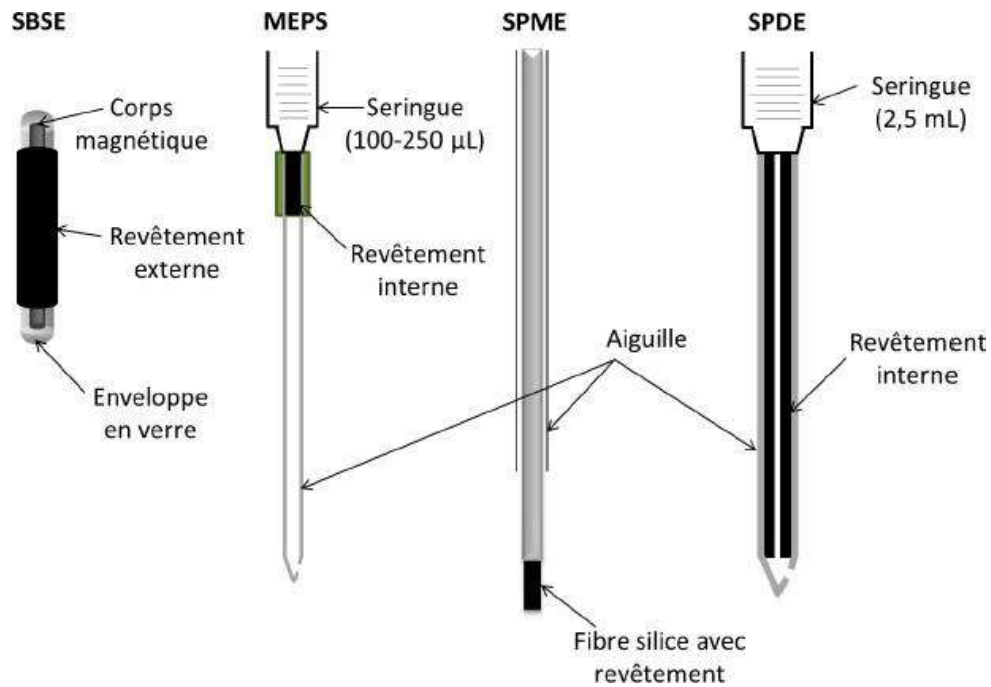
#### **II.6. Techniques d'extraction avec support d'extraction miniaturisé**

L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE), la micro-extraction par solide compacté (MEPS), la micro-extraction en phase solide (SPME) et l'extraction dynamique en phase solide (SPDE) sont des techniques d'extraction sans solvant ou très peu consommatrices de solvant également utilisées pour la récupération des hydrocarbures aromatiques. Ce sont des techniques d'extraction miniaturisées basées sur la sorption des analytes sur un support (Figure II.3).

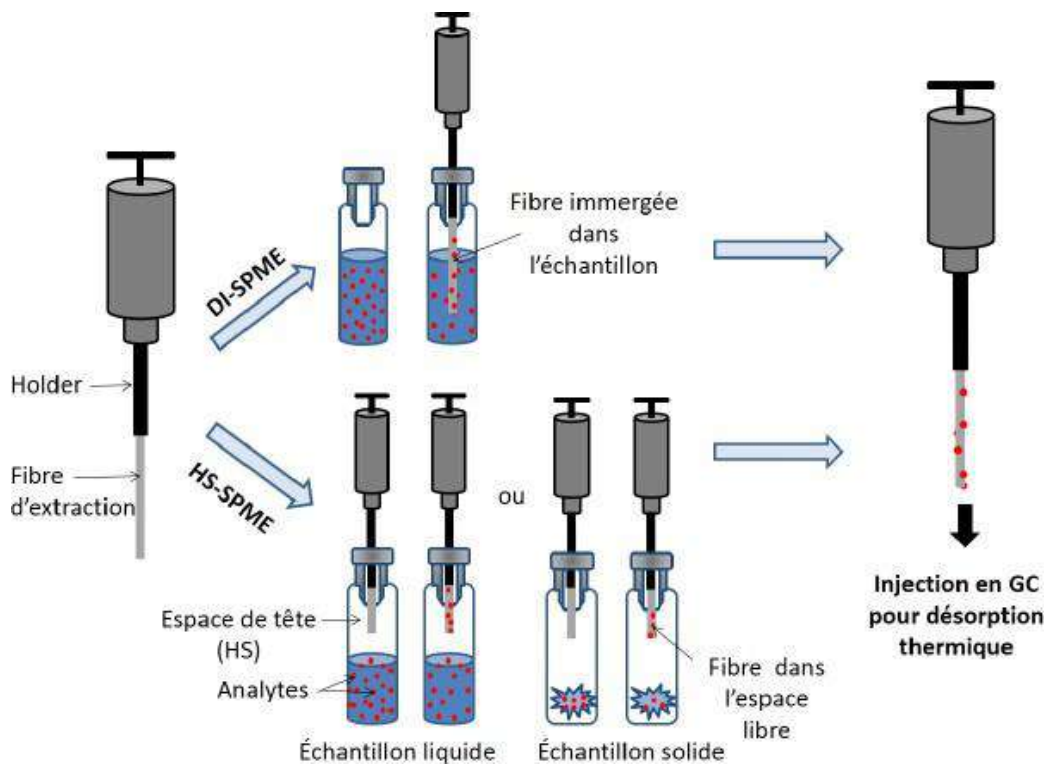
##### **II.6.1. Micro-extraction en phase solide (SPME)**

La SPME a été développée par Arthur et Pawliszyn au début des années 1990. Cette technique est basée sur l'équilibre entre les analytes cibles contenus dans un échantillon et ceux adsorbés sur la phase stationnaire d'une fibre. La récupération des analytes cibles

s'effectue par immersion directe de la fibre dans l'échantillon (DI-SPME) ou par exposition dans l'espace libre ou espace de tête au-dessus de l'échantillon (HS-SPME) (Figure II.4).



**Figure II.3:** Comparaison des supports d'extraction miniaturisés SBSE : extraction par sorption sur barreau magnétique, MEPS : micro-extraction par solide compacté, SPME : microextraction en phase solide, SPDE : extraction dynamique en phase solide



**Figure II.4:** Principe de la micro-extraction en phase solide (SPME) DI : immersion directe, HS : extraction dans l'espace de tête

L'équilibre est généralement atteint plus rapidement en HS-SPME qu'en DI-SPME car les molécules ciblées se déplacent plus rapidement dans l'air que dans les matrices liquides ou solides. De plus, l'utilisation d'un espace d'extraction restreint en HS-SPME, permet d'augmenter la concentration des composés dans la phase gazeuse ce qui réduit le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. De nombreux paramètres sont susceptibles d'influer sur l'extraction des analytes comme la température, la salinité de l'échantillon, la nature des analytes et leur matrice ainsi que l'épaisseur et le type de revêtement de la fibre.

#### **II.6.1.1. Choix de la phase stationnaire**

La phase stationnaire de la fibre possède généralement un revêtement en silice de 1 à 2 cm de longueur dont l'épaisseur varie entre 7 et 100  $\mu\text{m}$ . Les revêtements les plus fins sont adaptés à l'adsorption des analytes semi-volatils tandis que des revêtements plus épais sont généralement destinés à l'extraction des composés volatils [31-32]. Divers types de revêtements sont disponibles pour les fibres d'extraction, tels que le polyacrylate, le divinylbenzène, le carboxen (CAR) ou le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ces constituants peuvent être présents seuls comme le polyacrylate qui est un revêtement polaire indiqué pour l'extraction des analytes les plus polaires (alcools, phénols) ou en mélange ce qui permet d'augmenter la capacité de rétention des fibres comme avec l'association CAR/PDMS [32].

#### **II.6.1.2. Agitation**

L'agitation de l'échantillon permet de diminuer la durée d'extraction, en favorisant le déplacement des analytes vers la fibre, l'équilibre est atteint plus rapidement. Lors de l'extraction en immersion directe, l'épaisseur de la couche statique (limite de Prandtl) qui entoure la fibre est réduite par agitation ce qui permet la diminution de la durée d'extraction [31].

**Choix de la température** La température optimale nécessaire pour assurer l'équilibre entre l'échantillon, l'espace de tête et l'adsorption des analytes sur la fibre doit être identifiée pour chaque type d'échantillon. L'augmentation de la température de l'échantillon peut permettre d'améliorer les rendements d'extraction. Cependant, étant donné la nature exothermique des interactions moléculaires nécessaires à l'adsorption des analytes, l'augmentation de la température peut aussi conduire à une réduction de la constante de distribution, aussi appelée constante de partage, entre le revêtement de la fibre et l'échantillon ou l'espace de tête [31, 33]

#### **II.6.1.3. Ajout de sel et modification du pH**

L'ajout de sels et l'ajustement du pH peuvent modifier l'équilibre. L'ajout de sels augmente le rendement d'extraction pour certains analytes, en particulier pour les composés polaires et volatils. La réalisation de la procédure d'extraction dans des conditions acides ou alcalines

permet le passage des espèces ioniques non volatiles sous forme neutres et favorise respectivement l'extraction des composés acides et basiques [31, 33].

#### **II.6.1.4. Récupération des analytes**

Les analytes retenus sur la fibre peuvent ensuite être désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse ou grâce à un solvant pour permettre des analyses en chromatographie liquide à hautes performances ou par électrophorèse.

#### **II.6.1.5. Avantages et inconvénients de la méthode d'extraction**

Les fibres utilisées pour l'extraction sont fragiles, ont une durée de vie limitée et un coût relativement élevé [34-35]. De plus, la faible épaisseur du revêtement sur les fibres peut s'avérer être un facteur limitant pour l'extraction des analytes [36]. Néanmoins, la SPME est une technique d'extraction directe et rapide.

#### **II.6.1.6. Applications**

La SPME est une méthode appliquée à l'extraction de nombreux polluants comme les pesticides, les HAP, les PCB, les phénols, les amines aromatiques, les BTEX ou encore les phtalates provenant d'échantillons environnementaux (air, sol, eau), biologiques (sang, urine...) et alimentaires (jus, fruits, légumes, huiles...) aussi bien solides que liquides [37]. Les analytes les plus étudiés par HS-SPME sont des composés volatils tels que les pesticides organophosphorés ou organochlorés mais aussi les HAP légers et les BTEX [37-38].

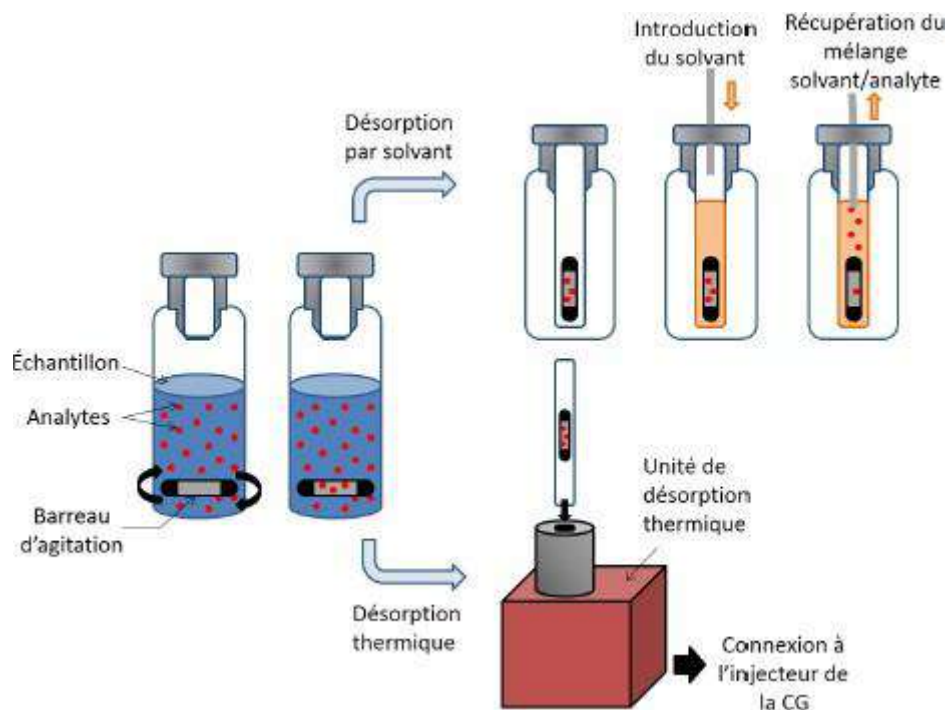
### **II.6.2. Extraction dynamique en phase solide (SPDE)**

Des techniques utilisant des aiguilles dont les surfaces internes sont recouvertes d'un revêtement d'extraction ont commencé à apparaître dès la fin des années 1990. Puis, le premier dispositif commercial d'extraction dynamique en phase solide (SPDE) développé par Chromtech (Idstein, Allemagne) est apparu en 2000. La SPDE met en œuvre une seringue étanche de 2,5 mL équipée d'une aiguille en acier inoxydable (8 cm) dont l'intérieur est revêtu d'un film d'épaisseur variable, généralement 50  $\mu\text{m}$  d'un mélange de polydiméthylsiloxane (PDMS) et de 10% de charbon actif (Figure II.3). L'échantillon liquide ou gazeux est aspiré dans la seringue et les analytes sont adsorbés sur la phase stationnaire. L'aspiration peut être renouvelée plusieurs fois afin de permettre d'augmenter la quantité d'analyte extraite. L'adsorption des composés d'intérêt réside dans l'équilibre de partage qui se crée entre l'échantillon et le support d'extraction. Suite au prélèvement, la seringue est dirigée grâce à un automate vers l'insert d'un chromatographe en phase gazeuse pour permettre la désorption et l'analyse des composés d'intérêt. La SPDE est une procédure généralement automatisée et dont la seringue a une durée de vie d'environ 1500 injections. La SPDE dans l'espace de tête est notamment utilisée pour l'extraction des HAP à partir

d'échantillons d'eau. Cette extraction est réalisée grâce à une seringue dont la surface interne est recouverte de polypyrrole. Le polypyrrole est un polymère particulièrement adapté à l'extraction des HAP en raison de sa structure poreuse offrant une large surface d'échange mais aussi pour ses propriétés hydrophobes mettant en œuvre des interactions  $\pi$ - $\pi$  [39]. La SPDE dans l'espace de tête est également appliquée à l'extraction des BTEX dans des boissons grâce à des supports d'extraction composé de polydiméthylsiloxane (PDMS) seul ou associé à 10 % de charbon actif. Ces 2 supports se montrent efficaces pour l'extraction des BTEX avec des pourcentages de récupération supérieurs à 72 % [40].

### II.6.3. Extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)

L'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE) a été développée par Baltussen et ses collaborateurs en 1999 [41]. Elle est principalement destinée à l'extraction de composés d'intérêt dans une phase liquide. La SBSE est basée sur la sorption des analytes sur un film très épais de PDMS recouvrant un barreau d'agitation magnétique (Figure II.5). L'extraction des analytes s'effectue à l'équilibre entre la matrice et la phase stationnaire. Les analytes adsorbés et concentrés sur le revêtement sont récupérés soit par désorption thermique puis directement transférés dans un chromatographe en phase gazeuse (GC) ou soit grâce à un solvant pour permettre l'analyse par chromatographie liquide à hautes performances (HPLC).



**Figure II.5 :** Principe de l'extraction par sorption sur barreau magnétique (SBSE)

En SBSE, le revêtement se limite le plus souvent au PDMS qui est un matériau inerte particulièrement adapté à l'adsorption des composés apolaires [36]. Néanmoins, du fait d'une plus grande quantité de polymère présente sur le barreau magnétique, la SBSE procure une capacité d'adsorption plus importante que la SPME. De plus, l'épaisseur importante du barreau magnétique permet de pallier au problème de fragilité rencontré avec les fibres SPME [36-42].

### **II.6.3.1. Applications**

La SBSE est généralement utilisée pour extraire des composés volatils et semi-volatils apolaires ou très faiblement polaires, tels que les pesticides ou les hydrocarbures aromatiques, dans des matrices non grasses [36]. Elle est notamment utilisée pour l'extraction du benzo(a)pyrène dans des échantillons de jus de canne à sucre ; l'extraction de cet HAP y est plus efficace et répétable qu'avec la MASE [42]. La SBSE est aussi appliquée à l'extraction des BTEX à partir d'échantillons d'eau. L'utilisation du support polypyrroledodécyl sulfate permet la rétention des BTEX par l'intermédiaire d'interactions  $\pi$ - $\pi$  [43]. Elle est aussi utilisée pour des matrices grasses puisqu'elle a permis l'extraction des BTEX à partir d'exsudats obtenus après cuisson d'échantillons de viande [44]. La SBSE est une procédure qui est largement appliquée aux échantillons liquides d'origine biologique (sang, urine), environnementale (eaux de rivières) et alimentaire, mais également à des matrices gazeuses [36]. Lors d'expérimentations menées sur les HAP dans l'air intérieur, le barreau est utilisé comme capteur passif et est suspendu dans l'environnement à analyser.

La SBSE est également mise en œuvre pour des matrices solides ayant subi une extraction liquide préalable. La SBSE est par exemple appliquée à l'extraction de HAP, tels que le phénanthrène ou le benzo(ghi)perylène, contenus dans un matériau de référence (SRM 1649a) suite à une étape de MAE [45].

### **II.6.4. Micro-extraction par solide compacté (MEPS)**

La micro-extraction par solide compacté (MEPS) a été utilisée pour la première fois en 2004 par Abdel-Rehim et ses collaborateurs, consiste en une miniaturisation de la procédure d'extraction en phase solide (SPE) [46]. Une seringue (100-250  $\mu$ L) dans laquelle se trouve 1 à 4 mg de sorbant est utilisée pour prélever un échantillon, généralement sous forme liquide. L'extraction en MEPS peut comprendre de multiples cycles de prélèvements. Un même aliquot peut être extrait plusieurs fois en aspirant puis rejetant un volume défini d'échantillon dans un même flacon (va-et-vient) ou plusieurs aliquots d'échantillon peuvent être extraits, chaque aliquot est aspiré une fois puis est éliminé de la seringue MEPS (aspiration-élimination) [47]. Les analytes sont retenus par le support et doivent ensuite être récupérés par



élution. Le solvant d'élution doit être un solvant organique capable d'éluer, avec un faible volume (20 à 50  $\mu\text{L}$ ), l'ensemble des analytes retenus par le support MEPS. Le passage d'un volume important d'échantillon à travers le support MEPS et l'utilisation d'une faible quantité de solvant pour l'élution permet d'augmenter la concentration de l'extrait en composés d'intérêt [48]. La MEPS est une méthode d'extraction rapide et facile à mettre en œuvre. La procédure peut être automatisée et couplée avec des systèmes d'analyse chromatographique. Néanmoins, l'aspiration de l'échantillon à travers la seringue MEPS doit être lente et régulière car une vitesse trop importante empêche l'adsorption des analytes sur le sorbant et induit une faible répétabilité des résultats [49]. La MEPS a pour avantage d'être plus rapide et moins consommatrice de solvant que la SPE. Les volumes d'échantillon passant à travers le support MEPS peuvent varier de 10  $\mu\text{L}$  à environ 1 mL alors que la SPE nécessite plusieurs millilitres d'échantillon [48]. De plus, le sorbant de la seringue MEPS peut être utilisé plus de 100 fois contrairement aux cartouches SPE qui sont souvent à usage unique.

#### **II.6.4.1. Choix du support d'extraction**

Les supports MEPS peuvent être de différentes natures et permettre des extractions en phase normale (extraction d'analytes polaires provenant de solvants organiques non polaires), en phase inverse (extraction d'analytes hydrophobes ou d'analytes organiques à partir de matrices aqueuses) ou en mode mixte avec échanges d'ions (extraction d'analytes chargés dans des échantillons organiques non polaire ou aqueux). Les supports disponibles en MEPS sont notamment de type  $\text{C}_{18}$ ,  $\text{C}_8$  ou  $\text{C}_2$  (extraction en phase inverse), mais il existe également des supports en silice (extraction en phase normale), HILIC (chromatographie liquide d'interaction hydrophile) ou en copolymère de polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB).

### **II.7. Méthode d'extraction des échantillons**

#### **II.7.1. Comparaison de l'extraction liquide et de la thermodésorption**

La thermodésorption est une méthode extractive très répandue dans le domaine de la qualité de l'air en témoignent les protocoles des méthodes de référence [8,22] ou de multiples études [3,25–28] contrairement à l'extraction par solvant, plus ancienne [29,30].

D'après E. Woolfenden, la thermodésorption est 1000 fois plus sensible que l'extraction par solvant [1]. Le Tableau II.4 compare les performances de chacune de ces méthodes en termes d'automatisation, de coût, ou encore de durée.

**Tableau II.4 :** Comparaison de la thermodésorption et de l'extraction par solvant

Type	Thermodésorption	Extraction par solvant
<b>Extraction</b>	Automatique	Manuelle et chronophage
<b>Coût investissement</b>	Achat d'un appareil spécifique : Thermodésorbeur	Faible
<b>Coût cartouche</b>	Faible (réutilisable 100-200 fois)	Elevé (usage unique)
<b>Solvant</b>	Non	Oui Faible point d'ébullition (CS <sub>2</sub> ou CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
<b>Injection</b>	Analyse unique (sauf appareil haut de gamme commercialisé par Perkin Elmer – ATD 650)	Plusieurs injections possibles
<b>Incidence sur la santé/environnement</b>	Aucune	Utilisation de solvants toxiques

Selon le Tableau II.4, à l'exception de l'investissement de départ, la thermodésorption semble être moins coûteuse, moins chronophage et plus respectueuse de l'environnement. Néanmoins, elle ne permet pas une seconde analyse de l'échantillon nécessitant de dupliquer les prélèvements sur site.

## II.8. Références Bibliographique

- [1] E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air: Part 1: Sorbent-based air monitoring options, *Journal of Chromatography A*. 1217 (2010) 2674–2684. doi:10.1016/j.chroma.2009.12.042.
- [2] M. Shoeib, T. Harner, Characterization and Comparison of Three Passive Air Samplers for Persistent Organic Pollutants, *Environmental Science & Technology*. 36 (2002) 4142–4151. doi:10.1021/es020635t.
- [3] I.E. Galbally, R.W. Gillett, J.C. Powell, S.J. Lawson, S.T. Bentley, I.A. Weeks, Household wood heater usage and indoor leakage of BTEX in Launceston, Australia: a null result, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 2788–2795. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.035.
- [4] C. Walgraeve, K. Demeestere, J. Dewulf, K. Van Huffel, H. Van Langenhove, Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 5872–5879. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.06.069.
- [5] B. Tolnai, G. Barkó, J. Hlavay, A. Gelencsér, Evaluation of Carbopack B adsorbent for the tubetype diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration, *Analyst*. 124 (1999) 1859–1863. doi:10.1039/A907872J.
- [6] H. Plaisance, A. Pennequin, T. Leonardis, N. LOCOGE, Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX, Etude LSQA-EMD n°7. (2004).
- [7] A. Tomas, H. Plaisance, N. Locoge, Mesure des COVs toxiques chlorés par échantillonnage passif, Etude LSQA-EMD. (2007).
- [8] U.S. Environment protection Agency, Compendium Method TO-14. "The Determination of VOCs in Ambient Air Using Summa, Passivated Canister Sampling and GC Analysis," (1988). <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-14ar.pdf>.
- [9] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 28 (2009) 347–361. doi:10.1016/j.trac.2008.10.009.
- [10] G. Broadway, A. Tipler, Perkin Elmer, Ozone Precursor Analysis Using a Thermal Desorption- GC System, (n.d.).
- [11] A. Boynard, A. Borbon, T. Leonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, et al., Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: Implication on emission ratios, *Atmospheric Environment*. 82 (2014) 258–267. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.039.

- [12] E. Woolfenden, Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air. Part 2. Sorbent selection and other aspects of optimizing air monitoring methods, *Journal of Chromatography A*. 1217 (2010) 2685–2694. doi:10.1016/j.chroma.2010.01.015.
- [13] J. Gawłowski, T. Gierczak, A. Jeżo, J. Niedzielski, Adsorption of water vapour in the solid sorbents used for the sampling of volatile organic compounds, *The Analyst*. 124 (1999) 1553–1558. doi:10.1039/a905039f.
- [14] M. Gawryś, P. Fastyn, J. Gawłowski, T. Gierczak, J. Niedzielski, Prevention of water vapour adsorption by carbon molecular sieves in sampling humid gases, *Journal of Chromatography A*. 933 (2001) 107–116. doi:10.1016/S0021-9673(01)01250-X.
- [15] E. Woolfenden, Monitoring VOCs in Air Using Sorbent Tubes Followed by Thermal Desorption- Capillary GC Analysis: Summary of Data and Practical Guidelines, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 47 (1997) 20–36. doi:10.1080/10473289.1997.10464411.
- [16] J.H. Lee, S.A. Batterman, C. Jia, S. Chernyak, Ozone artifacts and carbonyl measurements using Tenax GR, Tenax TA, carbopack B, and carbopack X adsorbents, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56 (2006) 1503–1517.
- [17] F. Lhuillier, O. Moulut, J.C. Protois, INRS, métrologie des polluants, Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques - ND 2126 -179-00, (2000).
- [18] J. Roukos, Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multiinfluencée : développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures, Thèse de l'Université de Lille, 2010.
- [19] S. Król, J. Namieśnik, B. Zabiegała,  $\alpha$ -Pinene, 3-carene and d-limonene in indoor air of Polish apartments: The impact on air quality and human exposure, *Science of The Total Environment*. 468–469 (2014) 985–995. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.08.099.
- [20] P. Quincey, D. Butterfield, H. D'Souza, M. Henderson, Monitoring of ozone precursors in ambient air using pumped and diffusive sampling on the sorbent Carbopack X, *Atmospheric Environment*. 41 (2007) 7865–7873. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.063.
- [21] A. Calogirou, B.R. Larsen, C. Brussol, M. Duane, D. Kotzias, Decomposition of Terpenes by Ozone during Sampling on Tenax, *Analytical Chemistry*. 68 (1996) 1499–1506. doi:10.1021/ac950803i.
- [22] U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-17 - Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Determination

of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, (1999). <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>.

[23] B. Oury, INRS, métrologie des polluants, Le “screening”, un outil pour l’identification des COVs dans une atmosphère de travail - ND 2346-224-11, (2011).

[24] A. Detournay, S. Sauvage, V. Riffault, A. Wroblewski, N. Locoge, Source and behavior of isoprenoid compounds at a southern France remote site, *Atmospheric Environment*. 77 (2013) 272–282. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.041.

[25] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS, *Waste Management*. 32 (2012) 2469–2481.

doi:10.1016/j.wasman.2012.07.010.

[26] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of an active multi-sorbent bed tube (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Radiello® diffusive sampler for the analysis of VOCs, *Talanta*. 85 (2011) 662–672. doi:10.1016/j.talanta.2011.04.043.

[27] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carbopack X, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta*. 81 (2010) 916–924. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.037.

[28] S.C. Sofuoglu, G. Aslan, F. Inal, A. Sofuoglu, An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214 (2011) 36–46. doi:10.1016/j.ijheh.2010.08.008.

[29] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air*. 13 (2003) 283–291.

[30] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell, Indoor and outdoor BTX levels in Barcelona City metropolitan area and Catalan rural areas, *Journal of Environmental Sciences*. 20 (2008) 1063–1069.

[31] King, A.J., Readman, J.W., Zhou, J.L., 2003. The application of solid-phase micro-extraction (SPME) to the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Environmental Geochemistry and Health*, 25, 69-75.

[32] Kataoka, H., Lord, H. L., Pawliszyn, J., 2000. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography A*, 880, 35-62

- [33] Peñalver, A., Pocurull, E., Borrull, F., Marcé, R.M., 1999. Trends in Solid-Phase Microextraction for Determining Organic Pollutants in Environmental Samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 18(8), 557-568.
- [34] 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.
- [35] Zhao, X., Fu, L., Hu, J., Li, J., Wang, H., Huang, C., Wang, X., 2009. Analysis of PAHs in Water and Fruit Juice Samples by DLLME Combined with LC-Fluorescence Detection, Vieweg+Teubner | GWV Fachverlage GmbH
- [36] Ridgway, K., Lalljie, S.P.D., Smith, R.M., 2007. Sample preparation techniques for the determination of trace residues and contaminants in foods. *Journal of Chromatography A*, 1153, 36–53.
- [37] Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2007. Recent developments in headspace microextraction techniques for the analysis of environmental contaminants in different matrices. *Journal of Chromatography A*, 1152, 70-96.
- [38] Cavalcante, R.M., de Andrade, M.V.F., Marins, R.V., Oliveira, L.D.M., 2010. Development of a headspace-gas chromatography (HS-GC-PID-FID) method for the determination of VOCs in environmental aqueous matrices: Optimization, verification and elimination of matrix effect and VOC distribution on the Fortaleza Coast, Brazil. *Microchemical Journal*, 96, 337-343.
- [39] Bagheri, H., Babanezhad, E., Khalilian, F., 2009. An interior needle electropolymerized pyrrole-based coating for headspace solid-phase dynamic extraction. *Analytica Chimica Acta*, 634, 209-214.
- [40] Ridgway, K., Lalljie, S.P.D., Smith, R.M., 2007. Use of in-tube sorptive extraction techniques for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soft drinks. *Journal of Chromatography A*, 1174, 20-26.
- [41] Baltussen, E., Sandra, P., David, F., Cramers, C., 1999. Stir bar sorptive extraction SBSE, a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations*, 11(10), 737-747.
- [42] Zuin, V.G., Schellin, M., Montero, L., Yariwake, J.H., Augusto, F., Popp, P., 2006. Comparison of stir bar sorptive extraction and membrane-assisted solvent extraction as enrichment techniques for the determination of pesticide and benzo[a]pyrene residues in Brazilian sugarcane juice. *Journal of Chromatography A*, 1114, 180- 187.

- [43] Babanezhad, E., Mirabi, A., Ghodrati, R., 2012. An electropolymerized pyrrole-based coating for stir bar sorptive extraction of BTEX from water followed by gas chromatography-mass spectrometry. *Chinese Journal of Chemistry*, 30, 557-562.
- [44] 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.
- [45] Yamaguchi, C., Lee, W.Y., 2010. A cost effective, sensitive, and environmentally friendly sample preparation method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid samples. *Journal of Chromatography A*, 1217, 6816-6823.
- [46] Abdel-Rehim, M., 2004. New trend in sample preparation: on-line microextraction in packed syringe for liquid and gas chromatography applications. I. Determination of local anaesthetics in human plasma samples using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 801, 317-321.
- [47] Abdel-Rehim, M., 2010. Recent advances in microextraction by packed sorbent for bioanalysis. *Journal of Chromatography A*, 1217, 2569-2580.
- [48] Silva, C., Cavaco, C., Perestrelo, R., Pereira, J., Câmara, J.S., 2014. Microextraction by Packed Sorbent (MEPS) and Solid-Phase Microextraction (SPME) as Sample Preparation Procedures for the Metabolomic Profiling of Urine. *Metabolites*, 4, 71-97.
- [49] Wang, J., MacNeil, J.D., Kay, J.F., 2011. *Chemical Analysis of Antibiotic Residues in Food*. Wiley Series in Mass Spectrometry.

Chapitre III:  
**Chapitre III:**  
Techniques de détection des COVs dans  
les matrices environnementales



### **III.1. Les techniques d'analyses chromatographiques et leurs détecteurs**

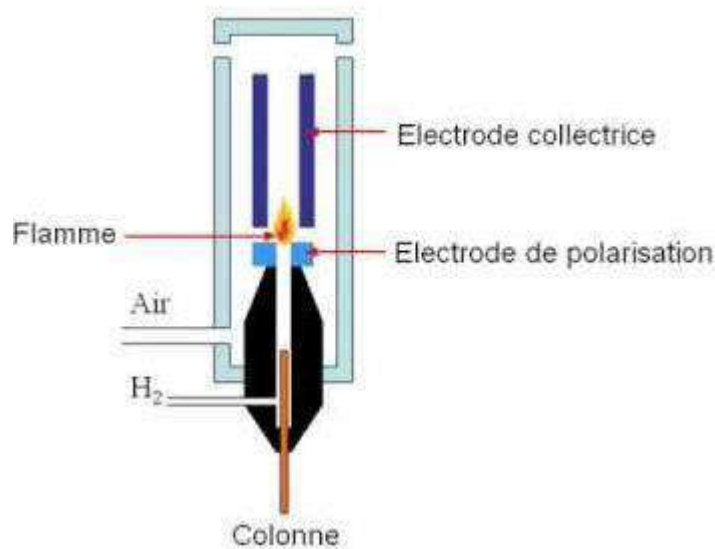
Le Tableau III.1, non exhaustif, regroupe une dizaine d'études récentes. Toutes ces études, appliquées à l'évaluation de la qualité de l'air intérieure ou extérieure, semblent montrer que la méthode de choix en termes d'analyse est la thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse. Les colonnes utilisées sont de type apolaire ou faiblement polaire, les plus communes étant constituées à 100 % de polydiméthylsiloxanes (PDMS) ou comportant 5 % de groupements phényles insérés dans une matrice de PDMS. On remarquera cependant que des colonnes très polaires en polyéthylène glycol ont été utilisées pour séparer les BTEX [1] ; cette phase permet en effet la séparation des isomères m- et p- du xylène. Une autre colonne de très grande polarité a été utilisée par Roukos et ses collaborateurs en 2009 pour développer une méthode d'analyse ciblée sur les COVs oxygénés tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des éthers et esters ainsi que certains nitriles [2]

Les détecteurs les plus communs sont l'Ionisation de Flamme (FID), la Photoionisation (PID) ou la Spectrométrie de Masse (MS). Par ailleurs, les techniques d'analyse des méthodes TO 14 et TO17 de l'US-EPA reposent sur la thermodésorption suivie de la GC-MS. Plus rarement, on retrouve des détecteurs spécifiques notamment le détecteur à capture d'électron (ECD) lorsque la méthode d'analyse cible des molécules comportant des atomes électronégatifs comme les halogènes [3]. La chromatographie liquide haute performance (HPLC) est bien moins répandue pour l'analyse des COVs. Elle reste toutefois une méthode de choix pour la quantification des composés carbonylés (aldéhydes et cétones) qui sont alors détectés en UV après réaction avec la DNPH [4].

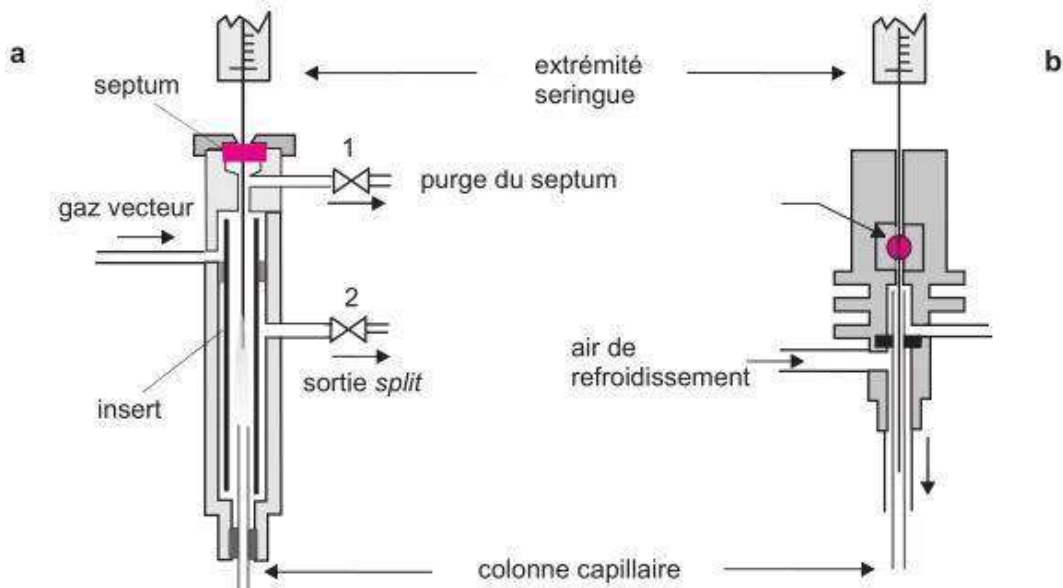
### **III.2. GC-FID**

Comme le montre le Tableau III.1, ce détecteur est un des plus utilisé pour la quantification des COVs. La détection par ionisation de flamme consiste en la pyrolyse des composés organiques par une flamme obtenue par combustion d'hydrogène et d'air (Figure III.1). Les analytes pyrolysés forment des ions collectés au moyen de deux électrodes entre lesquelles une différence de potentiel est appliquée. Un courant électrique est ensuite recueilli par un électromètre et enregistré. L'intensité du courant d'ionisation est directement proportionnelle au nombre d'ions formés. La réponse du FID pour un composé est directement liée au nombre d'atomes de carbone que possède la molécule ainsi qu'à la nature des fonctions chimiques qu'elle possède. Par définition, le nombre de carbone effectif correspond à la réponse théorique d'une molécule. Il se calcule en sommant les réponses spécifiques attribuées à chaque type d'atomes ou groupe d'atomes. Ainsi, par convention, les valeurs 1 et 0 sont attribuées aux contributions des atomes de carbone et d'hydrogène, respectivement [5]. A titre

d'exemple, la présence d'un hétéroatome comme le chlore ou l'oxygène peuvent inhiber une partie de la réponse. L'inconvénient majeur de cette technique reste son caractère non-spécifique. Les limites de détection atteintes sont de l'ordre de la dizaine de ppt lorsque l'injection est réalisée en thermodésorption (voir Tableau III.1). Le mode d'injection est en mode sans division (Splitless), qui est préféré sur le mode avec division (Split) à cause de l'aspect qualitatif qui offre ce mode (Figure III.2)



**Figure III.1 :** Détecteur à ionisation de flamme (FID)



**Figure III.2 :** Injecteur avec ou sans division (split- splitless)

Injecteurs. En haut : à gauche, chambre d'injection avec diviseur (la sortie 2 règle le split); à droite, injection à froid dans la colonne; en bas : aspect typique d'un chromatogramme obtenu en mode splitless. Le pic solvant peut occulter une partie des composés, à moins d'utiliser un détecteur sélectif qui ne « voit » pas le solvant.

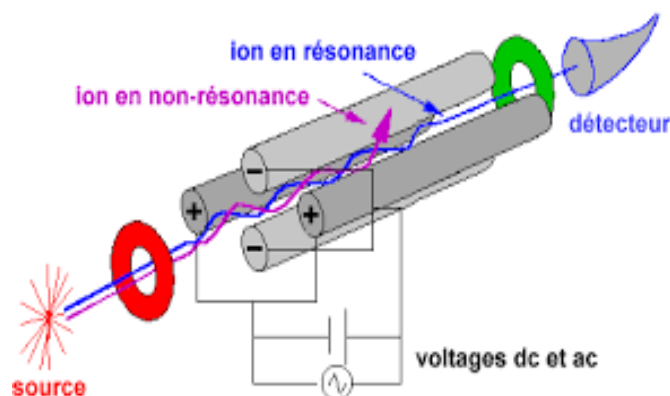
**Tableau III.1** : Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air.

Référence	Type de colonne	Nature phase	Détecteur	LOD <sup>a,b</sup>	Injecteur	Prélèvement	COVs ciblés
Boynard et al. (2014) [6]	1: CP SIL 5CB - 50m×0,25 mm×1µm 2: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -50m×0,32mm×5µm	1:100% PDMS <sup>c</sup> 2 : Alumine	FID FID	/	TD <sup>d</sup>	« On-line »	38 COVs NMHC C <sub>2</sub> -C <sub>9</sub> précurseurs d'ozone
Brown et al. (2014) [7]	DB 5 - 60m×0,25mm×0,5µm	5% Phényle- 95% PDMS	MS	/	TD	Actif Tenax TA Tenax TA-Carbograph5 Tenax TA-Carbopack X	Hexane, Toluène, Cétones, Phénol, TMB, alcanes
Liu et al. (2013) [8]	SE-30 20m×0,53mm×1µm	100% PDMS	PID	0,66-6,49 ng.m <sup>-3</sup>	TD	Canisters	BTEX
De Blas et al. (2011) [9]	1 : BP1 - 50m×0,22 mm×1µm 2: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -50m×0,32mm×5µm 3 : BP1 - 50m×0,22 mm×1µm	1 :100% PDMS 2: Alumine 3 :100% PDMS	FID FID MS	0,02-0,36 ppb 0,02-0,36 ppb 0,02-0,19 ppb	TD	« On-line »	30 COVs BTEX, TMB, alcanes C <sub>2</sub> - C <sub>11</sub>
Geiss et al., (2011) [10]	DB 5 - 60m×0,25mm×1µm	5% Phényle- 95% PDMS	FID	0,2-0,3 µg.m <sup>-3</sup>	Liquide	Passif: Radiello	23 COVs BTEX, terpènes, alcane
Sofuoglu et al. (2011) [11]	HP VOC - 60m×0,32mm×1,8µm	Diphényl- PDMS	MS	0,01-0,1µg.m <sup>-3</sup>	TD	Actif : Tenax TA	BTEX, TMB, DCB
Gallego et al. (2010) [12]	DB 624 - 60m×0,25mm×1,4µm	Cyanopropyl- phényl - PDMS	MS	0,001-10 ng	TD	Actif : Tenax Carbotrap Carbopack X Carboxen 569	57 COVs Alcools, cétones, BTEX, alcanes, aldéhydes, terpènes
Galbally et al. (2009) [1]	BP-20 SGE - 50m×0,25 mm×1µm	Polyéthylène glycol	FID	0,01-0,03 ppb	TD	Passif : Chromosorb	106 BTEX
Roukos et al. (2009) [2]	CP-Lowox - 30m×0,53mm×10µm	Très polaire	FID	0,01-0,64 ppb	TD	« On-line »	COVs oxygénés
Rehwagen et al. (2003) [3]	Rtx-1 - 60m×0,25mm×1µm	100% PDMS	MS	0,01-0,05 µg.m <sup>-3</sup>	Liquide	Passif	30 COVs Alcanes, cycloalcanes, halogénés, terpènes

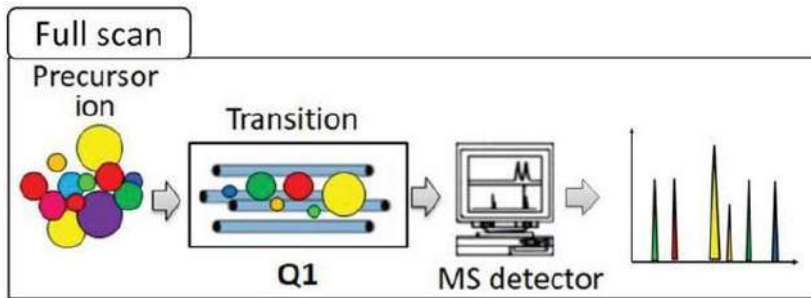
<sup>a</sup>Limite de Détection ; <sup>b</sup>Les limites de détection en spectrométrie de masse (MS) sont données pour le mode full scan ; PDMS<sup>c</sup> : polydiméthylsiloxanes ; TD<sup>d</sup> : Thermodésorption

### III.3. GC-MS

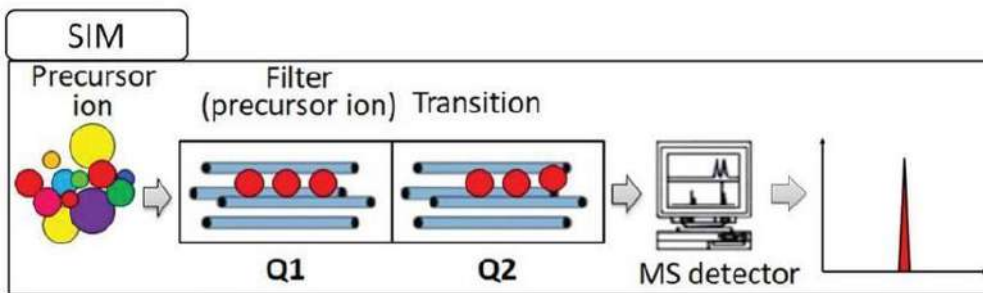
La spectrométrie de masse est une méthode également très employée dans le domaine de l'analyse de l'air. Elle occupe souvent 2 fonctions puisqu'elle est soit utilisée seule pour faire de la quantification, soit en complément de la détection FID pour confirmer la présence des espèces. Son principe de fonctionnement consiste à ioniser les molécules et à séparer ces espèces chargées en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ). Un spectromètre de masse comporte trois parties à savoir une source d'ionisation qui produit les ions, un analyseur qui les sépare en fonction de leur  $m/z$  et d'un détecteur qui convertit le courant ionique en signal électrique. Dans le domaine de l'analyse de l'air, en particulier de la quantification des COVs, la source la plus répandue est la source à impact électronique. L'analyseur est souvent un simple quadripôle (Figure III.3) et le mode full scan (Figure III.4) est souvent préféré au mode SIM (Single Ion Monitoring) (Figure III.5) car il permet d'avoir une signature des espèces présentes dans l'atmosphère prélevée. Cependant, la sensibilité du mode full scan est moindre puisque les limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de ppt alors qu'elles sont de l'ordre du ppt en mode SIM (voir Tableau III.1). Kim et Kim (2012) [13] ont évalué les performances d'un système utilisant la TD-GC couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) (Figure III.6) afin de tenter de réduire les volumes d'air échantillonnés et ont montré qu'avec ce type d'analyseur, il est possible de conserver des valeurs de limites de détection (LOD) inférieures à 0,1 ppb en réduisant le volume d'air prélevé à 10 mL. Le volume d'air prélevé avec les autres méthodes étant de l'ordre de 500 mL à plusieurs litres.



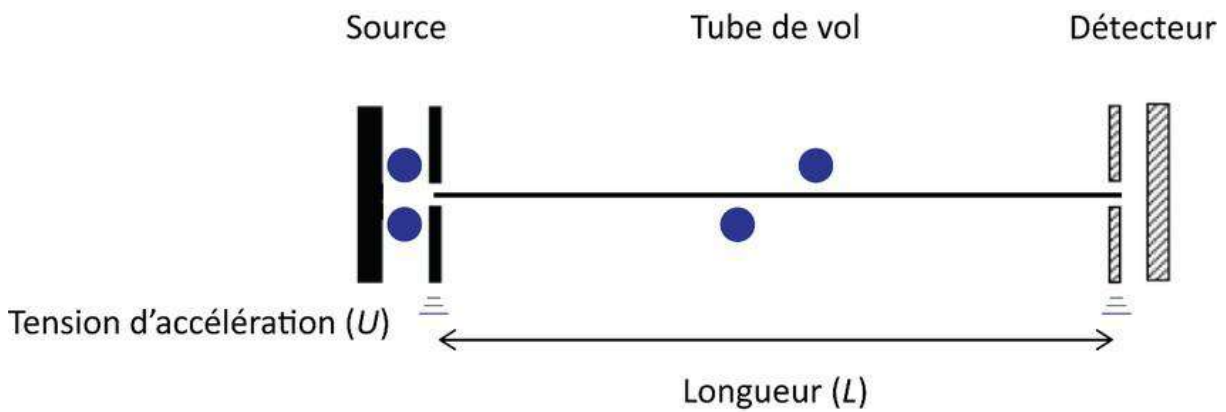
**Figure III.3 :** Principe du quadripôle



**Figure III.4 :** Mode Full Scan en GC/MS



**Figure III.5 :** Mode Selected Ion Monitoring (SIM) en GC/MS



**Figure III.6 :** Principe de l'analyseur Temps de vol (TOF)

### III.4. GC-PID

Le principe de la photoionisation repose sur l'utilisation des photons pour ioniser les molécules de gaz. L'échantillon est conduit dans une chambre d'ionisation munie d'une lampe à ultra-violets (UV) et de 2 électrodes soumises à une forte différence de potentiel générant un champ électrique. Sous l'effet du rayonnement UV, les composés dont le potentiel d'ionisation est inférieur à l'énergie fournie par la lampe seront ionisés. Les ions formés sont collectés par la cathode créant un courant, directement proportionnel au nombre d'ions formés et donc à la concentration en molécules ionisées. C'est un détecteur spécifique car d'une part le choix de l'énergie de la lampe va déterminer les molécules détectables et d'autre part, seulement quelques familles de COVs peuvent être détectées (aromatiques, alcènes, aldéhydes, cétones, etc.). Ce type de détecteur est non destructif, car il ne modifie pas les composés qu'il détecte. Il peut par conséquent être utilisé en amont d'autres détecteurs. Il est souvent utilisé dans les analyseurs dits « on-line » de COVs et les limites de détection sont aussi de l'ordre de quelques ppt.

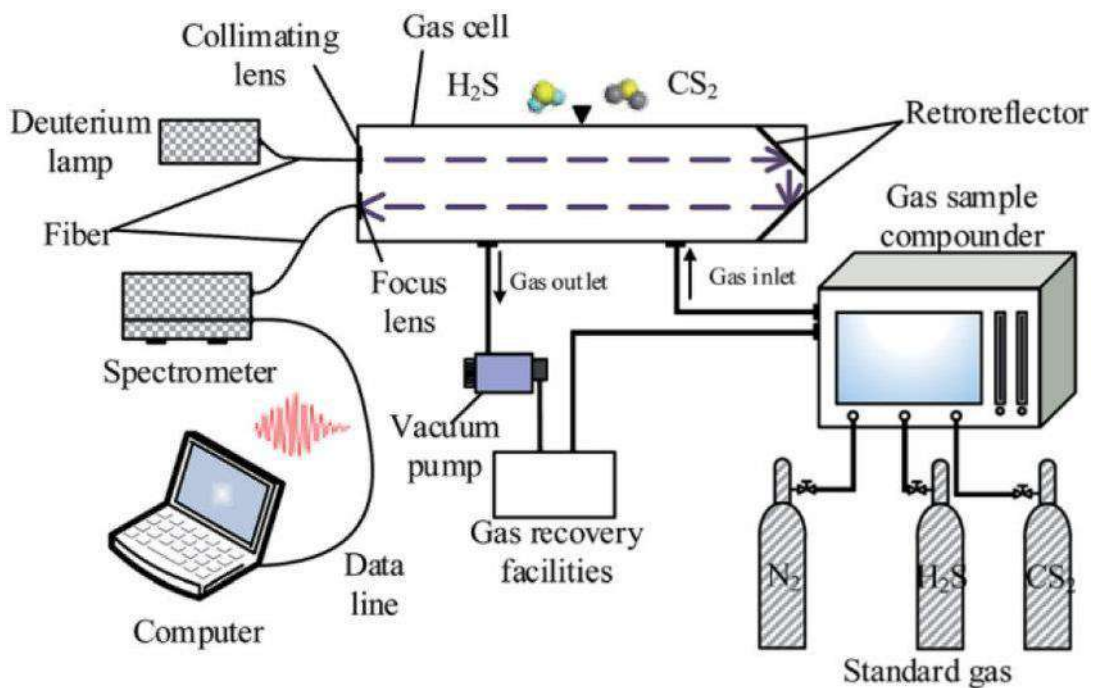


**Figure III.7 :** Analyseur transportable de BTEX (GC-PID)

### III.5. Autres techniques Spectroscopie

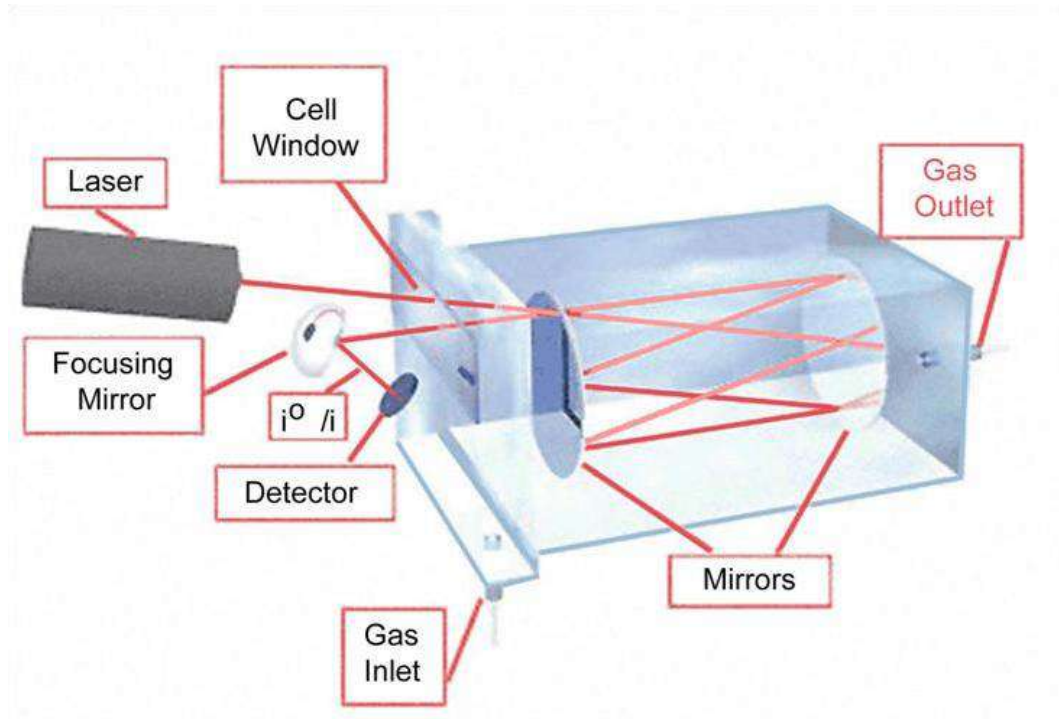
Outre les techniques considérées comme « classiques », le suivi des concentrations en COVs est également réalisable en temps réel. Ces techniques utilisent la spectroscopie d'absorption. Le principe repose sur l'absorption d'une radiation émise par les molécules gazeuses. La loi de Beer-Lambert régit l'ensemble des techniques et montre qu'il existe une relation linéaire

entre l'absorbance et la concentration du fluide considéré. On distingue ainsi plusieurs techniques qui ont été employées pour la mesure de COVs. Lin et al. ont mesuré les concentrations en benzène et toluène par Spectroscopie d'absorption optique différentielle UV (UV-DOAS, voire Figure III.8) [14]. Cependant, les limites de détection sont plus importantes que les techniques utilisant la chromatographie de l'ordre de 0,1 à 1 ppb et le nombre de composés mesurés est limité. La spectroscopie d'absorption par diode laser accordable ou TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, Figure III.9) utilise une diode laser comme source de lumière et possède de très faibles limites de détection. Cependant, le plus souvent, elle n'est applicable qu'à une espèce à la fois. Enfin, la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (FTIR) est également utilisée par des organismes comme l'INERIS pour la mesure en continu de COVs et permet une mesure rapide de plusieurs COVs simultanément car l'appareil peut collecter plusieurs données spectrales sur un spectre large. Ces limites de détection restent cependant élevées variant entre 2-10 ppb pour le 1,3- butadiène à 15-50 ppb pour le benzène [15].



**Figure III.8 :** Diagramme schématique du système UV-DOAS

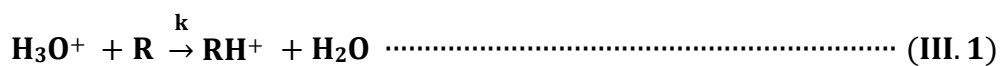




**Figure III.9 :** La spectroscopie d'absorption par diode laser accordable ou TDLAS

### III.5.1. Proton Transfer Mass Spectrometry ou PTR-MS

La PTR-MS est une technique très sensible utilisée pour la mesure en temps réel des concentrations en COVs dans l'air. Elle permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ppt [16]. Son principe repose sur l'ionisation chimique des COVs. Le système est composé d'une source d'ions, d'un analyseur de type quadrupôle ou TOF et d'un détecteur. La source d'ions est une cathode creuse qui produit les ions  $H_3O^+$  avec une grande pureté (99,5 %) [17]. L'échantillon qui comporte le COV à quantifier « R » traverse un « drift tube » où se trouvent les ions  $H_3O^+$  en excès. Des collisions interviennent entre « R » et les autres molécules de l'échantillon (rôle de tampon) sans générer de réaction mais si « R » rentre en collision avec  $H_3O^+$  et qu'il possède une affinité pour les protons supérieure à celle de l'eau, il est ionisé par transfert de proton selon la réaction [18-19]:

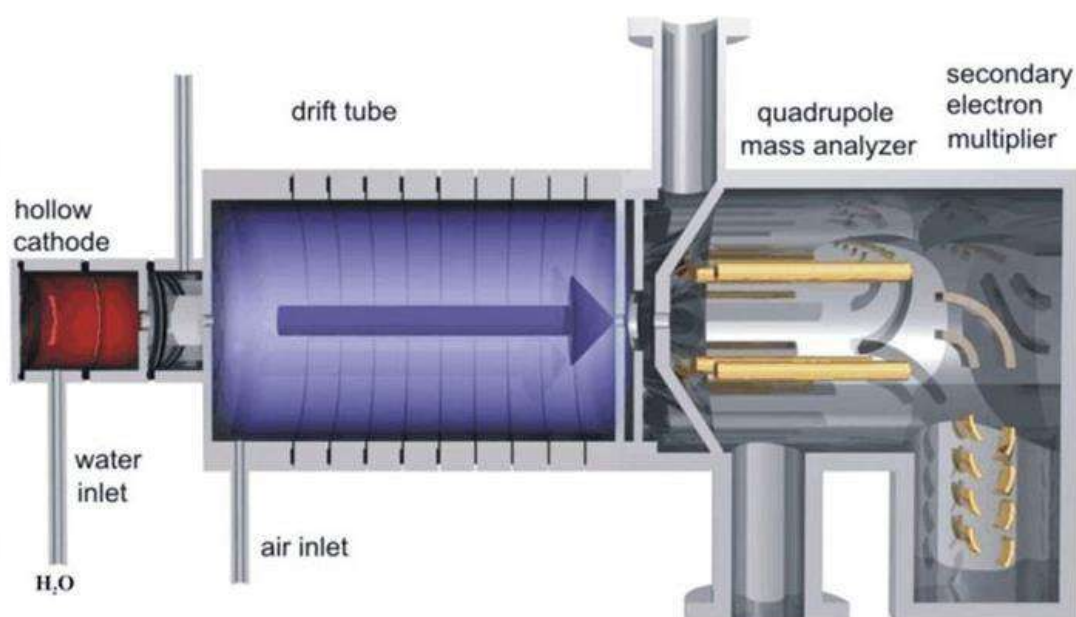


En effet, l'affinité de l'eau pour le proton est de 7,22 eV alors que celle des COVs varie entre 7 et 9 eV. L'ensemble des gaz possédant une affinité pour les protons inférieure à l'eau ne sont pas ionisés comme  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  [16]. On relie ensuite la concentration des ions produits  $[RH^+]$  à celle des ions  $H_3O^+$  par l'équation suivante :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 \times (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0 \times k \times [R] \times t \dots\dots\dots III. 2$$



avec :  $k$ , la constante de vitesse de la réaction dont les valeurs disponibles dans la littérature sont proches de  $10^{-9} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  [16]. Le temps  $t$  correspond à la durée nécessaire pour parcourir le drift tube. Comme le COV « R » entre progressivement dans la cellule, on a toujours  $[\text{RH}^+] < [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0$ . La mesure de l'intensité du signal de l'ion primaire  $\text{H}_3\text{O}^+$  et de celle de l'ion formé  $\text{RH}^+$  permet de revenir à la concentration  $[\text{R}]$  selon l'équation (III.2),  $k$  et  $t$  étant connus. En revanche, cette méthode trouve ses limites au niveau de la sélectivité pour des composés qui possèdent des masses moléculaires strictement identiques, et ce malgré la haute résolution du spectromètre de masse.



**Figure III.10 :** Proton Transfer Mass Spectrometry ou PTR-MS

### III.6. Chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour les composés carbonylés

L'échantillon d'air contenant du carbonyle est passé à travers une cartouche de gel de silice enduite avec La 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) ou heurté dans une solution acidifié de DNPH. Pour les échantillons d'eau, la réaction se produit directement par l'ajout de DNPH à l'eau, tamponné à pH 3. Les composés carbonylés sont rapidement dérivatisé en hydrazones dans ces conditions.

Ces hydrazones colorées sont ensuite éluées du cartouche de piégeage utilisant de l'acétonitrile et pour l'eau renfermé par l'échantillon, il est extrait de la solution avec du

méthylène chlorure. Ces extraits sont ensuite concentrés, reconstitué dans un solvant approprié et injecté dans une colonne en phase inverse pour la séparation et quantification.

Une fois que les hydrazones dérivatisées sont collectées, L'HPLC en phase inverse est la méthode préférée pour analyser ces composés [20-24].

Étant donné que les propriétés hydrophobes des hydrazones varient largement, des conditions de gradient sont nécessaires pour éluer dans un délai raisonnable.

Les composés carbonylés peuvent être détectés par GC/MS après dérivatisation, mais la chromatographie en phase liquide est largement appliquée à cause de sa sensibilité envers de ces composés et cela par un couplage avec de plusieurs détecteurs comme est illustré dans le Tableau III.2

### **III.7. La Thermodésorption**

#### **III.7.1. Principe général de la thermodésorption**

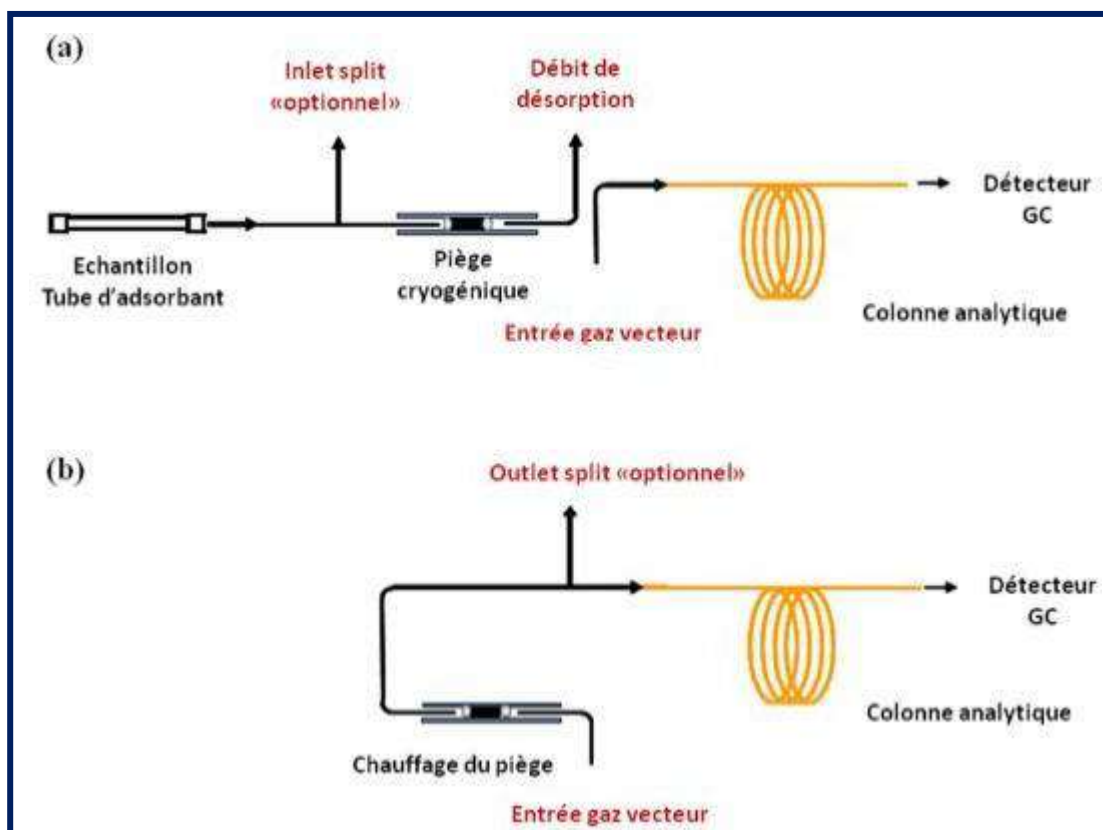
La thermodésorption est une technique qui permet l'extraction de COVs piégés sur une matrice non volatile (adsorbant) sous l'effet d'une augmentation en température de la matrice placée sous flux de gaz inerte (Figure III.11). Les COVs extraits sont ensuite transférés et focalisés sur un piège, le plus 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 GC pour l'analyse, par l'intermédiaire d'une ligne de transfert (silice désactivée). La montée en température rapide du piège (classiquement 40°C/s [37]) assure le transfert rapide des analytes en tête de colonne afin de limiter leur diffusion.

L'utilisation de cet appareil de thermodésorption requiert cependant l'optimisation de plusieurs paramètres (composition du piège, durée et température de désorption, débits de gaz inerte pour la désorption et de split, etc) afin de transférer la totalité des analytes piégés sur les tubes (ou seulement une partie si un débit d'inlet split est opéré) lors du prélèvement.

**Table III.2:** Synthèse des différents dispositifs de prélèvement en phase liquide pour l'analyse des composés carbonylés atmosphériques

Réactif	Dispositif d'échantillonnage	Composition du liquide de prélèvement	Composés mesurés	Analyse	Références
2,4-DNPH	Chambre à brouillard	Eau-acétonitrile (50-50) +HCl (pH=2)	Formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde, butyraldéhyde, valéraldéhyde, acétone, 2-butanone, glyoxal, méthylglyoxal, crotonaldéhyde, acroléine	LC-UV/vis	François (2004) [25]
2,4-DNPH	Chambre à brouillard	Eau +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Formaldéhyde, glyoxal, méthylglyoxal	LC-UV/vis	Munger et al. (1995) [26]
2,4-DNPH	Barboteur	Acétonitrile +HClO <sub>4</sub>	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, butyraldéhyde, benzaldéhyde	LC-UV/vis)	Lipari & Swarin (1982) [27]
2,4-DNPH	Barboteur	Triéthylphosphate +H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, acétone, methylethylcétone	LC-UV/vis	Schlitt (1997) [28]
2,4-DNPH	Tube à écoulement	Eau +HCl (pH=2)	Formaldéhyde, glyoxal, methylglyoxal, glycolaldéhyde, acide pyruvique, hydroxyacétone	LC-UV/vis	Lee & Zhou (1993) [29]
2,4-DNPH	Barboteur	Eau (HCl) + cyclohexane- isooctane (9 :1))	Formaldéhyde, acétaldéhyde, benzaldéhyde	LC-UV/vis	Fung & Grosjean (1982) 30]
MDNPH	Barboteur	Acétonitrile +H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Formaldéhyde, acétaldéhyde	LC-UV/vis	Büldt & Karst (1997) [31]
DIH	Barboteur	Acétonitrile + HCl	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, butyraldéhyde, benzaldéhyde, valéraldéhyde, tolualdéhyde	LC-Fluorescence	Swarin & Lipari (1983) [32]
DIH	Barboteur	Acétonitrile +HCl	Formaldéhyde	LC-Fluorescence	Grümping & Camman (1993) [33]
PFBHA	Chambre à brouillard	Eau	Formaldéhyde, acétone, méthacroléine, methylvinylcétone, glycolaldéhyde, hydroxyacétone, glyoxal, methylglyoxal,	GC-MS	Spaulding (2002) [34]

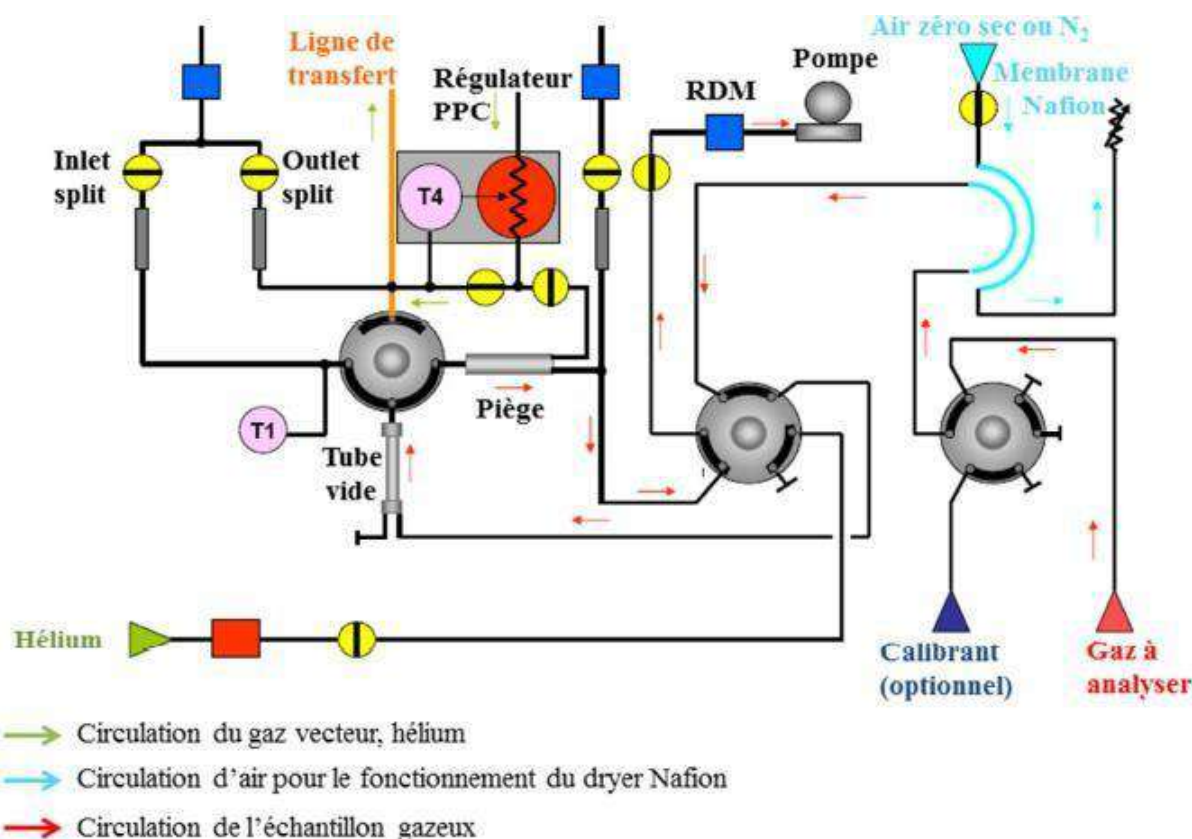
acide pyruvique					
DNSH	Barboteur	Eau-méthanol- Cl <sub>3</sub> CCO <sub>2</sub> H (60-20-20)	Formaldéhyde)	LC-Fluorescence	Grümping & Cammann (1993) [33]
DMNTH	Barboteur	eau-acétonitrile (10- 90) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Formaldéhyde	LC-MS (APCI)	Kempton et al. (1999) [35]
DNSAOA	Chambre à brouillard	eau	Formaldéhyde, acétaldéhyde	LC-Fluorescence	Maesele (2002) [36]



**Figure III.11 :** Principe schématique de la thermodesorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) Chauffage du piège et transfert en tête de colonne GC (d'après le guide « ATD Quickstart » de Perkin Elmer)

### III.7.2. Mesures en mode-online

Le système de pré-concentration ATD 350 de chez Perkin Elmer permet, dans son utilisation en mode « on-line », d'analyser de manière indifférenciée les COVs présents dans l'air, les gaz collectés dans des canisters ou l'analyse de gaz étalons issus de bouteilles étalons. Pour l'échantillonnage en mode « on-line », dont le schéma du principe est présenté en Figure III.12, le prélèvement de l'air est assuré par l'intermédiaire d'une pompe qui permet la circulation du gaz au travers de l'ensemble des tubulures du système afin de purger et de stabiliser les flux au travers du système. Le gaz à analyser est ensuite prélevé à un débit de  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  afin d'éviter tout perçage des composés, particulièrement pour les COVs légers. L'ensemble des débits est contrôlé par des régulateurs de débit massique (RDM). Les COVs sont ensuite focalisés sur le piège placé à basse température. La désorption des analytes est ensuite réalisée par chauffage du piège sous rétrobalayage de gaz vecteur permettant ainsi de conduire les composés en tête de colonne chromatographique.



**Figure III.12 :** Echantillonnage de l'air en mode « on-line » : schéma technique de l'ATD 350 de Perkin Elmer (schéma adapté du guide « Ozone precursor System », Perkin Elmer)

Comme indiqué sur la Figure III.12, dans sa configuration standard, le gaz à analyser passe au préalable au travers d'une membrane semi-perméable en Nafion® (copolymère ionique de tetrafluoroéthylène (Teflon®) et de groupements acide fluorosulfonique (perfluoro-3,6-dioxa-4-méthyl-7-octène-sulfonique)) dont le rôle est de sécher le flux de gaz (échantillon ou standard gazeux) prélevé sur le mode « on-line ». Cette membrane nécessite un débit d'air d'environ  $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour un fonctionnement optimal, soit un débit environ 10 fois supérieur au débit de prélèvement. Cette membrane possède l'avantage d'être très perméable à l'eau d'où son action d'agent séchant. Chaque groupement acide sulfonique absorbe 13 molécules d'eau [38-39]. Toutefois, elle est également perméable à certains composés polaires et élimine ainsi totalement les alcools, l'ammoniac, les amines et partiellement les aldéhydes, les cétones et les composés saturés, notamment les terpènes [39-40]. Dans le cas où on souhaite analyser des composés polaires, il est nécessaire de déconnecter cette membrane au risque d'être perturbé par la présence d'eau.

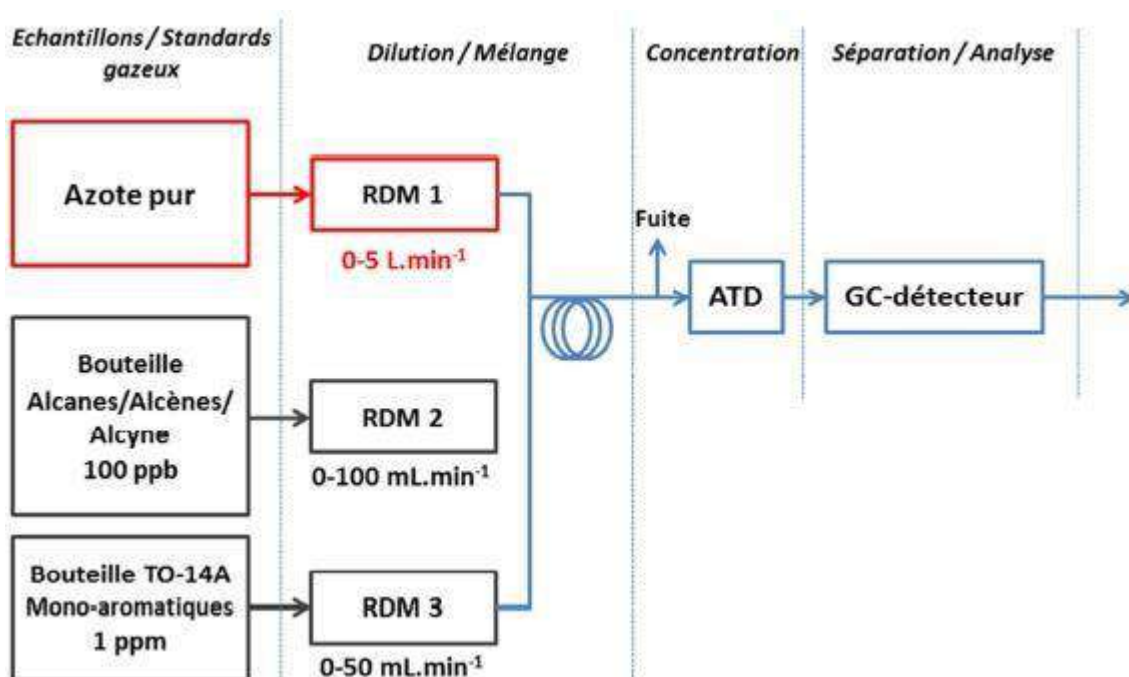
### III.7.3. Principe de génération des étalons gazeux

Trois mélanges de standards gazeux dilués dans l'azote ont été utilisés et contiennent :

- ✓ 14 composés monoaromatiques de la méthode TO-14A de l'US-EPA à 1 ppm ( $\pm 5 \%$ ) fournis par la compagnie Restek,

- ✓ 11 alcanes, 10 alcènes et 1 alcyne à 100 ppb ( $\pm 20\%$ ) fournis par la compagnie Air
- ✓ Liquide, - 6 BTEX à 100 ppb ( $\pm 10\%$ ) fournis par Messer.

Les certificats fournis par les différentes sociétés avec les concentrations exactes des COVs sont présentés en Annexe II-1. Ces bouteilles de gaz étalon sont associées à un banc de dilution utilisant de l'azote 5.0 (pureté 99,9995 %) afin de pouvoir atteindre des concentrations de l'ordre de 1 à 20 ppb classiquement rencontrées dans l'air ambiant. Le banc de dilution est constitué de trois RDM ELFlow® (Bronkhorst) et est présenté en Figure III.13



**Figure III.13** : Schéma du banc de dilution des standards gazeux utilisé pour le développement de la méthode d'analyse des COVs

La Figure III.13 Schématise le banc de dilution des standards gazeux utilisé pour le développement de la méthode d'analyse des COVs Différentes gammes dynamiques de RDM sont utilisées :  $0-5 \text{ L.min}^{-1}$  pour l'azote,  $0-100 \text{ mL.min}^{-1}$  pour les 6 BTEX et le mélange d'alcanes, d'alcènes et alcyne,  $0-50 \text{ mL.min}^{-1}$  pour le mélange TO-14A de monoaromatiques et  $0-30 \text{ mL.min}^{-1}$  pour générer les faibles concentrations de tous les COVs. L'erreur des RDM est évaluée à 1% sur leur pleine échelle et la précision sur la valeur mesurée est de 0,5%. Le débit total généré pour l'échantillonnage en mode « on-line » est fixé à  $500 \text{ mL.min}^{-1}$ .



## II.8. Références Bibliographiques

- [1] I.E. Galbally, R.W. Gillett, J.C. Powell, S.J. Lawson, S.T. Bentley, I.A. Weeks, Household wood heater usage and indoor leakage of BTEX in Launceston, Australia: a null result, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 2788–2795. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.02.035.
- [2] J. Roukos, H. Plaisance, T. Leonardis, M. Bates, N. Locoge, Development and validation of an automated monitoring system for oxygenated volatile organic compounds and nitrile compounds in ambient air, *Journal of Chromatography A*. 1216 (2009) 8642–8651. doi:10.1016/j.chroma.2009.10.018.
- [3] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air*. 13 (2003) 283–291.
- [4] U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-11A : Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), (1999). <http://www.epa.gov/ttnamtl1/files/ambient/airtox/to-11a.pdf>.
- [5] A.D. Jorgensen, K.C. Picel, V.C. Stamoudis, Prediction of gas chromatography flame ionization detector response factors from molecular structures, *Analytical Chemistry*. 62 (1990) 683–689. doi:10.1021/ac00206a007.
- [6] A. Boynard, A. Borbon, T. Leonardis, B. Barletta, S. Meinardi, D.R. Blake, et al., Spatial and seasonal variability of measured anthropogenic non-methane hydrocarbons in urban atmospheres: Implication on emission ratios, *Atmospheric Environment*. 82 (2014) 258–267. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.09.039.
- [7] V.M. Brown, D.R. Crump, N.T. Plant, I. Pengelly, Evaluation of the stability of a mixture of volatile organic compounds on sorbents for the determination of emissions from indoor materials and products using thermal desorption/gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 1350 (2014) 1–9. doi:10.1016/j.chroma.2014.05.011.
- [8] K. Liu, J. Quan, Y. Mu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Gao, et al., Aircraft measurements of BTEX compounds around Beijing city, *Atmospheric Environment*. 73 (2013) 11–15. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.02.050.
- [9] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, Automatic on-line monitoring of atmospheric volatile organic compounds: Gas chromatography–mass spectrometry and gas chromatography–flame ionization detection as complementary systems, *Science of The Total Environment*. 409 (2011) 5459–5469. doi:10.1016/j.scitotenv.2011.08.072.



- [10] O. Geiss, G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B.R. Larsen, D. Kotzias, The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 3676–3684. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.04.037.
- [11] S.C. Sofuoglu, G. Aslan, F. Inal, A. Sofuoglu, An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 214 (2011) 36–46. doi:10.1016/j.ijheh.2010.08.008
- [12] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, Comparative study of the adsorption performance of a multi-sorbent bed (Carbotrap, Carboxen 569) and a Tenax TA adsorbent tube for the analysis of volatile organic compounds (VOCs), *Talanta*. 81 (2010) 916–924. doi:10.1016/j.talanta.2010.01.037.
- [13] Y.-H. Kim, K.-H. Kim, Ultimate Detectability of Volatile Organic Compounds: How Much Further Can We Reduce Their Ambient Air Sample Volumes for Analysis?, *Analytical Chemistry*. 84 (2012) 8284–8293. doi:10.1021/ac301792x.
- [14] T.-Y. Lin, U. Sree, S.-H. Tseng, K.H. Chiu, C.-H. Wu, J.-G. Lo, Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, *Atmospheric Environment*. 38 (2004) 4111–4122. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.04.025.
- [15] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Programme de recherche de l'ADEME sur les émissions atmosphériques du compostage, (2012).
- [16] C. Ammann, C. Spirig, A. Neftel, M. Steinbacher, M. Komenda, A. Schaub, Application of PTRMS for measurements of biogenic VOC in a deciduous forest, *International Journal of Mass Spectrometry*. 239 (2004) 87–101. doi:10.1016/j.ijms.2004.08.012.
- [17] L.M. Babcock, N.G. Adams, *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, Elsevier, 2001.
- [18] A. Hansel, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel, W. Lindinger, Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 149–150 (1995) 609–619. doi:10.1016/0168-1176(95)04294-U.
- [19] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometry (PTR-MS) medical applications, food control and environmental research, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. 173 (1998) 191–241. doi:10.1016/S0168-1176(97)00281-4.
- [20] Robert Ricker, “Separation of DNPH-Derivatized Aldehydes from Ambient Air Samples,” Agilent Technologies, Publication No. 5988-6346EN (2002).

- [21] Noriko Shimoi and Hiroki Kumagai, "Analysis of Formaldehyde and Acetaldehyde in Air by HPLC Using DNPH Cartridge," Agilent Technologies, Publication No. 5965-9796E (1997).
- [22] Hiroki Kumagai, "HPLC Analysis of Formaldehyde in Indoor Air," Agilent Technologies, Publication No. 5867-5598E (1998).
- [23] Paul Kirschmer, "Aldehydes in Air," Hewlett Packard (now Agilent Technologies), Publication No. 12-5952-1551 (1990).
- [24] E. Grosjean, D. Grosjean, P.G. Green and J.M. Hughes, "LC.DAD/MS Analysis of Carbonyl (2,4- Dinitrophenyl)hydrazones," Agilent Technologies, Publication No. 5986-8850E (2000).
- [25] François S., 2004. Etude du comportement atmosphérique des hydroperoxydes et des composés carbonylés : développement instrumental et études de terrain. Rapport de thèse de l'Université de Provence – Aix-Marseille I, France, 314 pp.
- [26] Munger J.W., Jacob D.J., Daube B.C., Horowitz L.W., Keene W.C., Heikes B.G., 1995. Formaldehyde, glyoxal and methylglyoxal in air and cloudwater at a rural mountain site in central Virginia. *Journal of Geophysical Research*, 100, D5, 9325-9333.
- [27] Lipari F., Swarin S.J., 1982. Determination of formaldehyde and other aldehydes in automobile exhaust with an improved 2,4-Dinitrophenylhydrazine method. *Journal of Chromatography A*, 247 (2), 297-306.
- [28] Schlitt H., 1997. Impinger sampling coupled to high-performance liquid chromatography by a modified auto-injector interface. *Journal of Chromatography A*, 762, 187-192.
- [29] Lee Y.N., Zhou X., 1993. Method for the determination of some soluble atmospheric carbonyl compounds. *Environmental Science and Technology*, 27, 749-756
- [30] Fung K, Grosjean D., 1981. Determination of nanogram amount of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazone, by highperformances liquid chromatography. *Analytical Chemistry*., 53, 168-171.
- [31] Büldt A., Karst U., 1997. 1-Methyl-1-(2,4-dinitrophenyl)hydrazine as a new reagent for the HPLC determination of aldehydes. *Analytical Chemistry*, 69, 3617-3622.
- [32] Swarin S.J., Lipary F., 1983. Determination of formaldehyde and other aldehydes by high performances liquid chromatography with fluorescence detection. *Journal of Liquid Chromatography*, 6 (3), 425-444
- [33] Grömping A.H.J., Cammann K., 1993. Development and comparison of different fluorimetric HPLC-method with standard methods for the determination of formaldehyde in the atmosphere. *Chromatographia*, 35 (3/4), 142 - 148

- [34] Spaulding R.S., Talbot R.W., Charles M.J., 2002. Optimisation of a mist chamber (Cofer scrubber) for sampling watersoluble organics in air. *Environmental Science and Technology*, 36, 1798-1808.
- [35] Kempter C., Zurek G., Karst U., 1999. Determination of carbonyls using liquid chromatography-mass spectrometry with atmospheric pressure chemical ionization. *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 307-3011.
- [36] Maesele A., 2002. Mesure du formaldéhyde par la technique de chambres à nébuliser. Optimisation des paramètres expérimentaux, application à une atmosphère urbaine et validation théorique. Rapport de DEA de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, 45pp
- [37] U.S. Environmental Protection Agency, Compendium Method TO-17 - Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air. Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, (1999). <http://www.epa.gov/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-17r.pdf>.
- [38] N.G. Sundin, J.F. Tyson, C.P. Hanna, S.A. McIntosh, The use of nafion dryer tubes for moisture removal in flow injection chemical vapor generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 50 (1995) 369–375. doi:10.1016/0584- 8547(94)00154-N.
- [39] All about Nafion, PermaPure LLC. (2013). <http://www.permapure.com/support/all-about-nafionand-faq/> (accessed July 22, 2014).
- [40] W.F. Burns, D.T. Tingey, R.C. Evans, E.H. Bates, Problems with a Nafion® membrane dryer for drying chromatographic samples, *Journal of Chromatography A*. 269 (1983) 1–9. doi:10.1016/S0021-9673(01)90777-0.

## Chapitre IV:

Teneurs des COVs à travers le monde et évaluation de leurs potentiel toxique

## **IV.1. Introduction**

La détermination de l'ensemble des composés organiques volatils polaires et non polaires présents dans les trois compartiments environnementaux : air (intérieur et extérieur), eau et sol, n'est possible que si on utilise la désorption thermique, spécifiquement pour les composés organiques volatils apolaires, ces derniers sont classés en trois catégories, en l'occurrence, composés organiques peu volatils, composés organiques volatils et composés organiques très volatils, ce qui nécessite l'emploi de variétés de cartouche pour enrichir le milieu adsorbant avec tous les composés présents et compte tenu de variabilité de la concentration des COVs dans la matrice environnementale et la réactivité des uns par rapport aux autres, les chercheurs s'occupent de cette thématique sont forcément amenés à utiliser la technique de thermo-désorption pour couvrir une large gamme des composés qui sera analysés par couplage thermo-désorption/chromatographie en phase gazeuse, malgré le coût élevée d'une unité de thermodésorption (ATD).

## **IV.2. Niveau atmosphériques des COVs polaires et apolaires en Algérie**

Le Tableau IV.1 regroupe les composés organiques volatils polaires et apolaires détectés par ATD/GC/MS et solvant désorption suivie par GC/MS, les échantillons sont collectés dans l'air atmosphérique de plusieurs sites Algérien, en l'occurrence un site urbain à Alger et un autre industriel à Boumerdes, le dernier site se situe à Ghardaïa (site saharien).

D'après le Tableau IV.1, un nombre important des composés organiques volatils polaires et apolaires a été détectés dans des sites urbain (Alger) et saharien (Ghardaïa), en comparaison avec le site industriel de Boumerdes, ce résultat est relié directement à la méthode de prise de l'échantillon et la méthode d'analyse adéquate, pour les deux sites urbain et saharien, la méthode d'échantillonnage utilisée a consisté à une aspiration des volumes d'air sur des cartouche de désorption thermique, l'analyse utilisée été une désorption thermique suivie de chromatographie couplée à la spectrométrie de masse (ATD-GC/MS), par contre dans le site industriel à Boumerdes, une cartouche passive a été déployée dans ce site pendant 45 jours et puis après une désorption par solvant (Disulfure de carbone, CS<sub>2</sub>), une analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse. Il est clair que la méthode ATD-GC/MS couvre un nombre important de composés organiques volatils polaires et apolaires, et cela de fait que la méthode d'échantillonnage n'exige que quelques litres d'air pour arriver à franchir la limite de détection de n'importe quel composé organique volatil, la méthode de l'analyse ATD-GC/MS, permet aussi la détection d'un nombre important de COVs, elle élimine totalement l'effet de la matrice. Par contre, la méthode d'échantillonnage passive suivie par désorption par solvant souffre de la sélectivité d'une part, et par la suite l'analyse

par GC/MS perd de sa sensibilité a cause de l'effet de matrice. Il faut noter aussi que la méthode ATD-GC/MS est couteuse, l'unité de thermo désorption est très onéreux, il est très pratique pour la détermination de la qualité de l'air avec rapide screening permettant d'accéder à la valeur limite de détection (VLE), par contre, la méthode passive est non couteuse et idéale pour une modélisation de la qualité de l'air à l'échelle locale.

**Table IV.1:** Composés organiques polaires et apolaires dans des sites : urbain, industriel et saharien Algérien [1-2]

Famille Chimique	Site		
	Alger (Urbain)	Ghardaia (Saharien)	Boumerdes (industriel)
Alcanes	Butane, 2-méthyl <i>n</i> -C <sub>5</sub>		n-Butane
	Butane, 2,2-méthyl-		Isopentane
	Butane, 2,3-méthyl-		n-Pentane
	Pentane, 2-méthyl-		Diméthylbutane
	Pentane, 3-méthyl-		Méthylpentane
	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	Butane 2-méthyl-	n-Hexane
	Butane, 2,2,3-triméthyl-	<i>n</i> -C <sub>5</sub>	Diméthylpentane
	Pentane, 2,5-diméthyl-	Pentane, 2-méthyl-	3-Méthylhexane
	Pentane, 3,3-diméthyl-	Pentane, 3-méthyl-	2,2-Diméthylhexane
	Hexane, 2-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>6</sub>	n-Heptane
	Hexane, 3-méthyl-	Hexane, 2-méthyl-	2,4-Diméthylhexane
	Pentane, 2,2,4-triméthyl-	Hexane, 3-méthyl-	2,3,4-Triméthylpentane
	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>7</sub>	2-Méthylheptane
	Hexane, 2,5-diméthyl-	Heptane, 2-méthyl-	3-Méthylheptane
	Hexane, 2,4-diméthyl-	Heptane, 4-méthyl-	3-Ethylhexane
	Hexane, 2,3-diméthyl-	Heptane, 3-méthyl-	n-Octane
	Heptane, 2-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	2,6-Diméthylheptane
	Heptane, 4-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>9</sub>	3,5-Diméthylheptane
	Heptane, 3-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>10</sub>	2-Méthyl-octane
	Heptane, 3-éthyl-	<i>n</i> -C <sub>11</sub>	n-Nonane
	<i>n</i> -C <sub>8</sub>	<i>n</i> -C <sub>12</sub>	2,6-Diméthyl-octane
	Heptane, 2,4-diméthyl-	<i>n</i> -C <sub>13</sub>	2-Méthyl-nonane
	Heptane, 2,5-diméthyl-	<i>n</i> -C <sub>14</sub>	3-Méthyl-nonane
	Octane, 2-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>15</sub>	n-Décane
	Octane, 4-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>16</sub>	4-Méthyl-décane
	Octane, 3-méthyl-	<i>n</i> -C <sub>17</sub>	n-Undécane
	<i>n</i> -C <sub>9</sub>		n-Dodécane
Nonane, 2-méthyl-		4-Méthyl-undécane	
Nonane, 4-méthyl-		2-Méthyl-undécane	
Nonane, 3-méthyl-		2,3,5-Triméthyl-décane	
<i>n</i> -C <sub>10</sub>		2,6-Diméthyl-undécane	
<i>n</i> -C <sub>11</sub>		n-Tridécane	
<i>n</i> -C <sub>12</sub>		n-Tétradécane	
<i>n</i> -C <sub>13</sub>			
<i>n</i> -C <sub>14</sub>			
<i>n</i> -C <sub>15</sub>			
<i>n</i> -C <sub>16</sub>			
<i>n</i> -C <sub>17</sub>			
Alcènes	1-Hexène	1-Hexène	
	<i>Iso</i> -Heptène	1-Heptène	
	1-Heptène	1-Octène	
	1-Octène	1-Nonène	
	1-Nonène	1-Décène	
		1-Undécène	

		1-Dodécène 1-Tridécène	
<b>Cycloalcanes et cycloalcènes</b>	Méthylcyclopentane Cyclohexane Cyclohexene Méthylcyclohexane 1-Méthyl, 4-éthylcyclohexane Propylcyclohexane Butylcyclohexane Hexylcyclohexane	Méthylcyclopentane	1-Méthylcyclopentane Cyclohexane Diméthylcyclopentane Méthylcyclohexane Triméthylcyclopentane Ethylcyclohexane 1,3-Diméthylcyclohexane 1,2-Diméthylcyclohexane 1,1,3-Triméthylcyclohexane Méthyléthylcyclohexane Propylcyclohexane 1,1,2,3-Tétraméthylcyclohexane Butylcyclohexane Pentylcyclohexane
<b>Diènes</b>	Isoprène	Isoprène	
<b>Hydrocarbures Aromatiques Monocycliques</b>	Benzène Toluène Ethylbenzène ( <i>m+p</i> )-Xylène Styrène <i>o</i> -Xylène Isopropylbenzène <i>n</i> -Propylbenzène Benzène, 1-méthyl-3-éthyl- Benzène, 1-méthyl-4-éthyl- Benzène, 1,3,5-triméthyl- Benzène, 1-méthyl-2-éthyl- Benzène, 2-propényl- Allylbenzène Benzène, 1-propényl- Benzène, 1,2,4-triméthyl- Benzène, 1,2,3-triméthyl- $\Sigma$ (tetraalkylbenzène) <sub>isomères</sub>	Benzène Toluène Ethylbenzène ( <i>m+p</i> )-Xylène Styrène <i>o</i> -Xylène Isopropylbenzène <i>n</i> -Propylbenzène Benzène, 1-méth-3-éth- Benzène, 1-méth-4-éth- Benzène, 1,3,5-triméth- Benzène, 1-méth-2-éth- Benzène, 1,2,4-triméth- Benzène, 1,2,3-triméth- $\Sigma$ (tetraalkylbenzène) <sub>isomères</sub>	Benzène Toluène Ethylbenzène <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylènes <i>o</i> -Xylène 1-Ethyl 2-méthylbenzène 1-Ethyl 3-méthylbenzène 1,2,3-Triméthylbenzène 1-Méthyl3-propylbenzène 1,4-Diméthyl.2-éthylbenzène 1,3,5-Triméthylbenzène 1,2,4,5-Tétraméthylbenzène
<b>Hydrocarbures Aromatiques Bicycliques</b>	Indène Indane Naphtalène Naphtalène, 1-méthyl- Naphtalène, 2-méthyl-	Naphtalène	Naphtène Décahydronaphtalène (trans) 1-Méthyldécahydronaphtalène
<b>Terpènes</b>	Tricyclène Thujène $\alpha$ -Pinène Camphène Sabinène $\beta$ -Pinène Myrcène $\Delta$ -3-Carène	$\alpha$ -Pinène Sabinène $\beta$ -Pinène Myrcène $\Delta$ -3-Carène <i>p</i> -Cymène 1,8-Cinéol Limonène	Limonène



<p style="text-align: center;"><b>Terpènes</b></p>	<p style="text-align: center;"> <i>p</i>-Cymène  β-Phellandrène  1,8-Cinéol  Limonène  γ-Terpinène  Camphor  α -Terpinéol  β-Caryophyllène </p>	<p style="text-align: center;"> α -Terpinéol  Pulegone </p>	
<p style="text-align: center;"><b>Composés Halogénés</b></p>	<p style="text-align: center;"> CFC<sub>11</sub>  Dichlorométhane  CFC<sub>113</sub>  Tetrachlorométhane  Dichloropropane  Trichloroéthène  Tetrachloroéthène  Chlorobenzène  Bromobenzène  Dichlorobenzène  Trichlorobenzène </p>	<p style="text-align: center;"> CFC<sub>11</sub>  Dichloromethane  CFC<sub>113</sub>  1,1,1-Trichloroéthane  Tetrachlorométhane  Tetrachloroéthène  Dichlorobenzène </p>	
<p style="text-align: center;"><b>Alcools et oxy-alcools</b></p>	<p style="text-align: center;"> 1-Propanol  1-Butanol  1-Pentanol  2-Hexanol  1-Hexanol  1-Heptanol  Ethanol, 2-butoxy  1-Heptanol  Benzyl alcool  1-Hexanol, 2-éthyl  1-Octanol  Ethanol, 2-phénoxy  1-Undécanol  1-Dodécanol  1-Tetradécanol </p>	<p style="text-align: center;"> Ethanol, 2-butoxy  1-Hexanol, 2-éthyl- </p>	
<p style="text-align: center;"><b>Aldéhydes</b></p>	<p style="text-align: center;"> Propenal, 2-méthyl-  Butanal  Pentanal  Hexanal  2-Furaldéhyde  Heptanal  Pentanal, 4-oxo-  Benzaldéhyde  Hexanal, 2-éthyl-  Octanal  Nonanal  Décanal  Undécanal  Dodécanal  Tridécanal  Pentadécanal </p>	<p style="text-align: center;"> Butanal  Pentanal  Hexanal  Heptanal  Pentanal, 4-oxo-  Benzaldéhyde  Octanal  Nonanal  Décanal  Undécanal  Dodécanal </p>	

<p style="text-align: center;"><b>Cétones</b></p>	<p style="text-align: center;"> Propanone  3-Butèn-2-one  2-Butanone  2-Pentanone  2-Pentanone, 4-méthyl-  3-Heptanone  2-Heptanone  Ethanone,  1-(2-méthyl, 2-cyclopentèn,1-yl)-  Ethanone, 1-(2-furanyl)-  3-Octanone  6-Méthyl,5-heptèn, 2-one  2-Octanone  2-Nonanone  2-Décanone  2-Undécaone  2-Dodécanone  Géranylacétone  2-Tridécanone  2-Tétradécanone  2-Pentadécanone </p>	<p style="text-align: center;"> Propanone  3-Butèn-2-one  2-Butanone  2-Hexanone  3-Octanone  6-Méthyl, 5-heptèn, 2-one  Gréranyl acétone </p>	
<p style="text-align: center;"><b>Furanes</b></p>	<p style="text-align: center;"> Furane  Furané, 2-méthyl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5-  méthyl-  2-(3H)-Furanone, 5,5-diméthyl  2-(3H)-Furanone, dihydro, 4,4-  méthyl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5,5-  méthyl-  2-(3H)-Furanone, 5-  éthényldihydro, 5-méthyl-  2H-Pyran, 2-one,tétrahydro  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5-  propényl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5-  propyl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5-  buthyl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5-  penthyl-  2-(3H)-Furanone, dihydro, 5  héxyl- </p>	<p style="text-align: center;"> Benzofuran,4,5,6,7-  tétrahydro-3,6-diméthyl- </p>	
<p style="text-align: center;"><b>Acides Carboxyliques</b></p>	<p style="text-align: center;"> Acide acétique  Acide propanoïque  Acide butanoïque  Acide pentanoïque  Acide hexanoïque  Acide heptanoïque </p>		

<b>Acides Carboxyliques</b>	Acide 2-éthyl- hexanoïque Acide octanoïque Acide nonanoïque Acide décanoïque Acide dodécanoïque Acide tétradécanoïque		
<b>Esters</b>	Acétate méthyl ester 2-Propanoate méthyl ester Acétate isopropyl ester 2-Propanoate 2-méthyl ester Acétate butyl ester Acétate 1-méthoxy-2-propyl ester Méthyltertiobutylether	Acétate éthyl ester Acétate butyl ester	
<b>Composés Azotés</b>	Nitrométhane Nitrobenzène Cyclohexane, isothiocynate		
<b>Phénols</b>	Phénol		
<b>Silanols</b>	Triméthylsilanol		

### IV.3. BTEXs

#### IV.3.1. Niveau atmosphériques des BTEXs à travers le monde

L'abréviation BTEXs concerne une classe très importante des composés organiques volatils apolaires, elle regroupe les composés suivants : Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes (isomère : *o*, *m* et *p*). Les BTEXs occupent une place très importante parmi les composés organiques volatils apolaires, cette importance est dû au faite que les BTEXs peuvent nous renseignés rapidement sur la source émettrice prépondérante par les rapports de diagnostiques qui peuvent être établir entre différents composés de cette famille, s'ajoutant à cela une facilité de mesurés les BTEXs dans les différents matrices environnementales. Cet avantage qu'offre les BTEXs dans l'étude de la pollution environnementale a incité les chercheur dans cette thématique a multipliés les travaux sur les BTEXs et aussi la mise en œuvre des systèmes de quantification des BTEXs en continu dans la matrice air.

Le Tableau IV.2 regroupe les niveaux atmosphériques dans les aires intérieurs et extérieurs de différents sites à travers le monde.

Comme le montre le Tableau IV.2, les teneurs en benzène et toluène dans l'air extérieur d'Alger et de Boumerdès mesurées dans cette étude étaient significativement plus élevées que celles détecté dans 13 localités américaines, à Yokohama (Japon), en Séoul (Corée du Sud), à Berlin (Allemagne), à Londres (Angleterre), à Paris (France), à Sao Paulo (Brésil), Santiago (Chili), à Bombay (Inde), à Karachi (Pakistan), à Hanovre et Wedemark (Allemagne). D'autre

part, ils étaient similaires à ceux mesurés à Guangzhou, Nanhai et Macao (sud de la Chine), ainsi qu'à ceux mesurés à Alger aussi bien en ville qu'en décharge, les années précédentes. En revanche, les concentrations de benzène et de toluène observées à Mumbai (Inde) étaient plus élevées. Similaire des résultats ont été trouvés en ce qui concerne l'éthylbenzène et les xylènes.

**Table IV.2:** Niveau de concentrations atmosphériques des composés organiques volatils à travers le monde

	<b>B</b>	<b>T</b>	<b>Et</b>	<b>(m+p)-X</b>	<b>o-X</b>	<b>Réf</b>
13 sites in 8 states (USA)	0.8-3.6	1.5-10.5	0.6-2.4	1.8-5.2	0.6-1.9	[3]
Yokohama (Japan)	1.7-3.7	4.7-34.3	0.5-3.8	1.0-2.0	0.1-0.8	[4]
Seoul (South Korea)	3.2	24.5	3.0	10	3.5	[5]
Berlin (Germany)	6.9	13.8	2.8	7.5	2.9	[6]
London (England)	2.7	7.2	1.4	3.7	1.5	[6]
Paris (France)	4.0	15.0	3.0	7.0	4.0	[7]
Sao Paulo (Brazil)	4.6	44.8	13.3	26.1	6.9	[8]
Santiago (Chili)	19.5	83.5	-	46.9	16.5	[9]
Guangzhou, Nanhai and Macau (South China)	20-51.1	39.1-85.9	3-24.1	14.2-95.6*	-	[10]
Bombay (India)	13.7	11.1	0.4	1.3	2.2	[11]
Mumbai (India)	45.3-384.4	29.1-303.2	0.2-3	0.47-0.8	0.3-0.45	[12]
Karachi (Pakistan)	18.2	27.2	-	13.5	4.8	[13]
Izmir (Turkey)	56.9	106.5	36.9	83.1	84.8	[14]
Hannover, city (Germany)	2.4-9.6	5.7-25.7	-	4.7-27.6*	-	[15]
Wedemark, rural (Germany)	1.3	2.2	-	2.0	-	[15]
Algiers urban (Algeria)	9.6-27.1	15.2-39.2	0.9-6.3	3.2-19.2	7.6	[16]
Algiers urban (Algeria)	19.8-52.1	43-165.5	12.5-64.4	43.4-316.7	16.6-224.8	[1]
Algiers Landfill (Algeria)	71	253	4	42	27	[1]
Algiers urban (Algeria)	41-89	189-286	23-96	65-358	34-137	[2]
Boumerdes (Algeria)	40	117	-	-	-	[2]

### IV.3.2. BTEXs Sources

Benzène, toluène et les xylènes présentent des réactivités différentes par rapport au radical OH. Les ratios des concentrations de toluène, m-, p-xylènes et o-xylène par rapport au benzène ont été calculés dans tous les sites étudiés afin de mieux comprendre les sources de COV. En fait, lorsque les trois ratios approchent les valeurs de 2,7, 1,8 et 0,9 respectivement, Les rejets véhiculaires seront clairement confirmés comme étant la source émettrice principale des BTEXs [17-19].

### IV.3.3. Relation entre la pollution de l'air extérieur et intérieur

La valeur RI / O, c'est-à-dire le rapport entre l'intérieur (I) et la concentration de COV dans l'air extérieur (O), révèle l'impact relatif des sources extérieures et intérieures de COV [20], qui est souvent aussi importante que la connaissance de l'absolue concentration. Si RI / O > 1; il doit y avoir des intérieurs de la pollution.

### IV.3.4. Risque d'exposition au COVs

#### IV.3.4.1. Détermination de l'exposition par inhalation et le risque

Le risque non cancéreux et le risque intégré de cancer à vie (ILCR) dus à l'exposition à quelques COV à leur niveau prédominant sont estimés par plusieurs travaux rapportés par la littérature. L'exposition quotidienne (E) d'un individu en raison du processus d'admission (en tenant compte de l'inhalation uniquement) a été calculée à partir de l'équation (1) [21]:

$$E = C \times IRa \times EDa / BWa \quad (1)$$

L'indice de risque chronique non-cancéreux a été estimé à l'aide de l'exposition quotidienne E. Le risque de cancer intégré à vie (ILCR) sur une personne résidant dans une région pendant 15 ans a été estimé à partir de l'exposition effective sur la durée de vie ( $E_L$ ) (équation (2)).

$$E_L = E \times (D/7) \times (WK/52) \times (YE/YL) \quad (2)$$

La description des variables utilisées ici est présentée ci-dessous dans le Tableau IV.3.

**Tableau IV.3 :** Description des variables [21]

Variable	Description	Valeur	Unité
E	Exposition quotidienne		mg/kg/jour
C	Concentration du polluant		mg/m <sup>3</sup>
IRa	Taux d'inhalation, adulte	0,83	m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>
EDa	Durée d'exposition, adulte	10	h.j <sup>-1</sup>
Bwa	Poids corporel, adulte	70	kg
D	Days per Week Exposure	7	d
WK	Semaines d'exposition	52	d
YE	Années d'exposition	15	y
YL	Années dans la durée de vie	75	y

#### IV.3.4.2. Calcul du risque chronique non cancéreux

Les risques non cancéreux ont été exprimés en quotient de risque (HQ), qui est défini comme le rapport entre la dose journalière moyenne reçue, EY et dose réponse, RfD (un niveau en dessous duquel les effets néfastes sur la santé ne sont pas susceptibles de se produire).

Un algorithme a été utilisé pour calculer le risque chronique non cancéreux (c'est-à-dire le risque associé à des expositions à long terme), en utilisant les RfD chroniques. La sommation des HQ pour les contaminants individuels a donné l'indice de danger (HI) [21].

#### IV.3.4.3. Calcul du risque de cancer

Les risques de cancer ont été calculés à partir de l'équation (3). Où, SF est la tangente de la pente ou le pouvoir cancérogène pente [21].

$$\text{Risk} = E_L(\text{mg kg}^{-1}\text{d}^{-1}) \times \text{SF}(\text{mg}^{-1}\text{kg d}) \quad (3)$$

### IV.4. COVs à risque cancéreux

#### IV.4.1. Benzène

Le Benzène est un hydrocarbure aromatique cyclique pur de formule chimique C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; noté également Ph-H, φ-H, ou encore φ-H (Figure IV.1). Le benzène est très largement utilisé en industrie, c'est un précurseur important pour la synthèse de nombreux composés chimiques organiques tels que les matières plastiques, caoutchoucs, solvants, plastifiants, détergents, parfums, colorants, additifs alimentaires, médicaments, pesticides, explosifs, etc. Le benzène est également utilisé comme solvant dans différentes industries, et comme additif antidétonant dans l'essence. Il est produit par l'industrie pétrochimique essentiellement par reformage catalytique, hydrodésalkylation du toluène et vapocraquage.

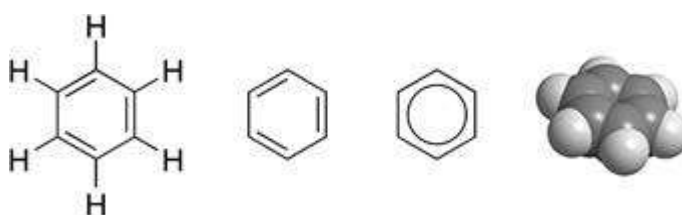


Figure IV.1 : Structure chimique du Benzène

#### IV.4.1.1. Utilisation et sources d'exposition

La vente et l'emploi du benzène sont strictement réglementés. Ses utilisations anciennes comme solvant dans l'industrie du caoutchouc, des vernis, des peintures, de l'imprimerie ont été abandonnées. Dans l'industrie chimique, le benzène est utilisé comme matière première dans la synthèse de solvants, de copolymères et caoutchoucs, polyamides (Nylon), des détergents, des colorants et des produits pharmaceutiques. Il été aussi largement utilisés dans

les Laboratoires : dans les laboratoires de recherche, d'analyse, l'industrie cosmétique du parfum l'utilise comme solvant d'extraction d'essences naturelles.

Dans l'environnement, la présence du benzène peut être naturelle (feux de forêts, activités volcaniques) ou anthropique (rejets véhiculaires et déchets industriels).

Pétrochimie, et utilisation du benzène: synthèse organique ou dans les laboratoires de recherche. Aussi, il faut noter que la fumée de cigarettes contient au moins 50 ppm de benzène ce qui explique les taux sanguins élevés chez les fumeurs.

#### **IV.4.1.2. Toxicocinétique**

Par inhalation en milieu professionnel, 50 % de la quantité inhalée est absorbée. L'absorption cutanée est possible en raison de 0,4 mg/cm<sup>2</sup>/heure, par contre, l'absorption digestive peut être accidentelle ou suicidaire [22].

Une fois le benzène a pénétré dans le corps humain, il se fixe sur les lipoprotéines plasmatiques et les hématies, très lipophile, il se distribue via le sang dans tous les tissus riches en graisses (moelle osseuse, système nerveux, tissu adipeux ... ) où il s'accumule.

En cas d'intoxication aiguë, la distribution est prépondérante dans le système nerveux central, en cas d'intoxication chronique elle est majoritaire dans le foie. Le benzène peut traverser la barrière placentaire [22].

#### **IV.4.1.3. Métabolisme**

Le benzène est essentiellement métabolisé au niveau du foie, les métabolites sont transportés vers la moelle osseuse, mais aussi dans les autres tissus. Les variabilités inter-individuelles influencent de manière significative le métabolisme tel que le sexe, l'âge, l'état hormonal et les interactions (induction enzymatique par le phénobarbital, stéroïdes, éthanol, benzène lui-même) (Figure IV.2)

#### **IV.4.1.4. Excrétion**

L'élimination du benzène se fait selon trois fractions : la première fraction minimale (< 1 %) est éliminée sous forme inchangée dans les urines ; la deuxième fraction est éliminée sous forme de métabolites différents et la dernière fraction variable (10 – 50 %) selon l'activité physique et l'importance du tissu adipeux est éliminée dans l'air expiré sous forme inchangée (le benzène dans l'air expiré est un indicateur d'une exposition récente) [22].



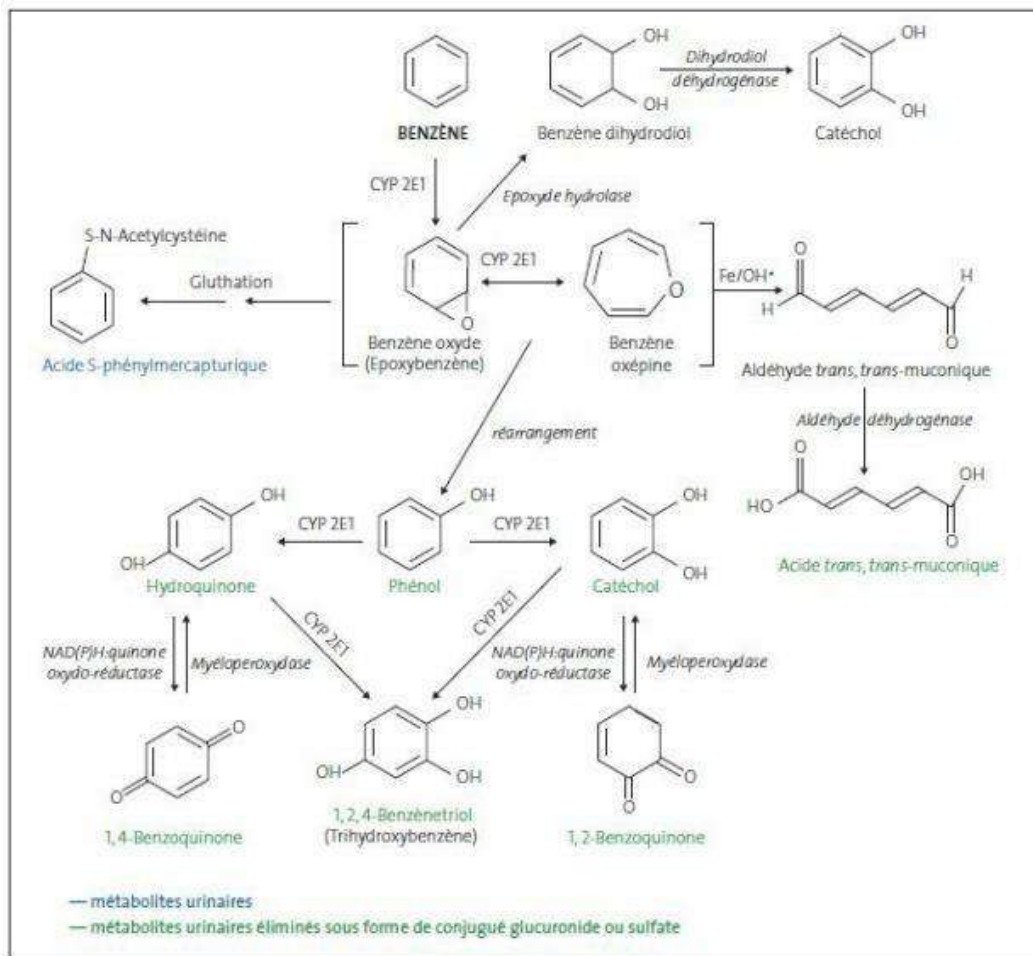


Figure IV.1 : Métabolisme (Biotransformation) du Benzène [22]

## IV.5. Le risque potentiel d'exposition au benzène

### IV.5.1. Le risque potentiel d'exposition au benzène

Dans le cas d'intoxication au benzène, deux situations peuvent être observées : intoxication par ingestion et intoxication par inhalation.

L'intoxication par ingestion se caractérise par des troubles digestifs, des troubles neurologiques pouvant aller jusqu'au coma et une pneumopathie d'inhalation. Notons qu'en application cutanée, le benzène est irritant. Lors d'intoxication par inhalation, on observe des symptômes neurologiques tels que des troubles de conscience, l'ivresse, puis la somnolence pouvant aller jusqu'au coma, des convulsions à très hautes doses.

Ces symptômes apparaissent à des concentrations variables selon les individus [23]:

- A 25 ppm : pas d'effet ;
- De 50 à 100 ppm : apparaissent céphalées et asthénie ;
- A 500 ppm : les symptômes sont plus accentués ;

- A 3 000 ppm : la tolérance est de seulement 30 à 60 minutes ;
- A 20 000 ppm : la mort survient en 5 à 15 minutes.

#### IV.5.2. Classification du Benzène comme CMR


Les produits chimiques (substances seules ou en mélange) peuvent présenter divers effets nocifs pour la santé humaine. Certaines substances sont particulièrement préoccupantes et font l'objet d'un classement dans une catégorie dite « CMR ».

Ce classement est régulièrement mis à jour en fonction de l'évolution des connaissances. Au sens de l'article R 4411-6 du code du travail, sont considérés comme agents CMR toutes substances ou toutes préparations [24]:

- **Cancérogènes (C)** : substances et mélanges qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent provoquer un cancer ou en augmenter la fréquence ;
- **Mutagènes (M)** : substances et mélanges qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence ;
- **Toxiques pour la reproduction (R)** : substances et mélanges qui, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives.

Le tableau IV.4 regroupe la classification du benzène par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) suivant les recommandations du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)

**Tableau IV.4** : Classification du Benzène [24]

Dénomination	Catégorie	N° CAS	C	M	R	Substituions
<b>Benzène</b>	 <b>CMR</b>	<b>71-43-2</b>	<b>C1A</b>	<b>M1B</b>	<b>-</b>	<b>12</b>

Le système de classement établi par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) propose son propre système de classification. Ce classement comprend des agents, des groupes d'agents, des mélanges et des circonstances d'expositions cancérogènes [25].

Le CIRC classe les agents cancérogènes en 5 groupes :

- **Groupe 1** : l'agent est cancérogène pour l'homme.
- **Groupe 2A** : l'agent est probablement cancérogène pour l'homme.
- **Groupe 2B** : l'agent est peut-être cancérogène pour l'homme.
- **Groupe 3** : l'agent est inclassable quant à sa cancérogénicité pour l'homme.
- **Groupe 4** : l'agent n'est probablement pas cancérogène pour l'homme.

Les évaluations du C.I.R.C. sont très utiles, notamment lors de l'estimation du potentiel cancérigène lié à une activité ou parfois à l'exposition à un produit non répertorié dans la classification européenne. Les détails des travaux d'évaluation du C.I.R.C. sont disponibles sous forme de monographies. Ces travaux constituent une des initiatives les plus complètes entreprise pour passer systématiquement en revue, et de façon cohérente, les données sur le cancer.

#### **IV.6. Contrôle et réglementation du benzène**

La qualité de l'air aux abords du projet est affectée essentiellement par les rejets gazeux pouvant se disperser sur des distances importantes mais avec une dispersion prompte, d'où des teneurs rapidement faibles dès que l'on s'éloigne des voies de circulation. De nombreuses études épidémiologiques mettent en évidence, dans les grandes agglomérations, une relation entre pollution de l'air et santé. Le risque existe à partir de faibles niveaux de pollution. Par ailleurs, il existe de fortes présomptions d'existence de relation synergique entre les allergènes, en particulier les pollens et les polluants atmosphériques. Les effets sanitaires de la pollution de l'air varient selon les individus. Les sujets les plus sensibles sont ainsi [26]:

- **Les enfants** dont le système respiratoire en pleine évolution est plus sensible aux agressions;
- **Les personnes âgées** qui présentent des défenses immunitaires plus faibles et souvent des fragilités du système respiratoire et cardiovasculaire;
- **Les sujets atteints de troubles** cardiovasculaires ou respiratoires (asthme, rhinite allergique, bronchite chronique) ;
- **Les sujets en activité physique intense** (sport ou travaux) qui respirent 5 à 15 fois plus qu'un individu au repos et s'exposent ainsi à des quantités supérieures de polluants.

L'union européenne fixe une valeur limite du benzène dans l'air, cette valeur limite est un niveau de concentration de substances polluantes dans l'atmosphère fixé sur la base des connaissances scientifiques à ne pas dépasser dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs de ces substances sur la santé humaine ou sur l'environnement dans son ensemble (Tableau IV.5)

**Tableau IV.5 : Normes Qualité de l’Air pour le benzène [27]**

<b>BENZENE (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)</b>		
<b>Objectif de qualité</b>	2 µg/m <sup>3</sup> (France)	en moyenne annuelle
<b>Valeur limite pour la protection de la santé humaine</b>	5 µg/m <sup>3</sup> (Union Européenne)	en moyenne annuelle

Le contrôle en continu de la teneur du benzène dans les villes et les agglomérations urbaines est indispensable, tout dépassement de la valeur limite fixée à 5 µg/m<sup>3</sup> doit être sanctionné par des décisions visant la réduction de l’intensité de l’activité émettrice du benzène, et qui se limite principalement au trafic routiers. Parmi les décisions qui seront prise dans ce contexte, c’est la réduction de la circulation des véhicules en se limitant à autoriser les véhicules d’immatriculations paires à circuler et ceux portent une immatriculation impaire sont interdite de toute circulation pendant une journée, le lendemain on inverse les rôles, et vis versa, jusqu’à atteindre les objectif de la qualité de l’air, c.-à-d. une valeur limite du benzène inférieur à 5 µg/m<sup>3</sup>.

L’opération en continue de la teneur du benzène dans l’air n’est possible que par le biais des stations de surveillance de la qualité de l’air. En Algérie ce programme n’a pu eu une intention considérable, mais à part quelque villes (2 ou 3) sur le territoire nationale qui sont dotée par ces stations de surveillance, le reste de pays n’est pas équipier par ce genre de station de surveillance ou parfois ces stations ont cessé de fonctionnée comme est le cas de ville d’Alger (Programme SAMA-SAFIA). Une station draconienne qu’il faut vite régler dans le but de préserver la santé humaine du citoyen Algérien.

#### IV.7. Références Bibliographiques

- [1] Nouredine Yassaa, Brahim Youcef Meklati, Enzo Brancaleoni, Massimiliano Frattoni, Paolo Ciccioli. Polar and non-polar volatile organic compounds (VOCs) in urban Algiers and saharian sites of Algeria. *Atmospheric Environment* 35 (2001) 787-801.
- [2] Yacine Moussaoui, Angelo Cecinato, Karim Assami, Brahim-Youcef Meklati. Indoor and outdoor VOC emissions in urban areas of Northern Algeria. *Fresenius Environmental Bulletin*. Volume 21 – N° 5. 2012. 1092-1100.
- [3] Pankow, J.F., Luo, W., Bender, D.A., Isabelle, L.M., Hollingsworth, J.S., Chen, C., Asher, W.E. and Zogorski, J.S., (2003) Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. *Atmospheric Environment* 37, (36), 5023-5046.
- [4] Yamamoto, N., Okayasu, H., Murayama, S., Mori, S., Hunahashi, K. and Suzuki, K. (2000) Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system. *Atmospheric Environment* 34, (26), 4441-4446.
- [5] Na, K. and Kim, Y.P. (2001) Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 35, (15), 2603-2614.
- [6] Monod, A., Sive, B.C., Avino, P., Chen, T., Blake, D.R. and Rowland, F.S. (2001) Monoaromatic compounds in ambient air of various cities: a focus on correlations between the xylenes and ethylbenzene. *Atmospheric Environment* 35, (1), 135-149.
- [7] Donati, J. (1995) Teneur en hydrocarbures aromatiques monocycliques dans l'air ambiant à Paris. *Pollution Atmosphérique janvier-mars*, 43-51.
- [8] Colon, M., Pleil, J.D., Hartlage, T.A., Guardani, M.L. and Martins, M.H. (2001) Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. *Atmospheric Environment* 35, (23), 4017- 4031.
- [9] Chen, T.Y., Simpson, I.J., Blake, D.R. and Rowland, F.S., (2001) Impact of the leakage of liquefied petroleum gas (LPG) on Santiago air quality. *Geophysical Research Letters* 28, (11), 2193-2196.
- [10] Wang, X.M., Sheng, G.Y., Fu, J.M., Chan, C.Y., Lee, S.C., Chan, L.Y. and Wang, Z.S. (2002) Urban roadside aromatic hydrocarbons in the three cities of the Pearl River Delta, People's Republic of China. *Atmospheric Environment* 36, (33), 5141-5148.
- [11] Mohan Rao, A.M., Pandit, G.G., Sain, P., Sharma, S., Krichnamoorthy, T.M. and Nambi, K.S.V. (1997) Nonmethane hydrocarbons in industrial locations of Bombay. *Atmospheric Environment* 31, (7), 1077-1085.
- [12] Srivastava, A., Joseph, A.E. and Devotta, S. (2006) Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai-India. *Atmospheric Environment* 40, (5), 892-903.
- [13] Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I.J., Khwaja, H.A., Blake, D.R. and Rowland, F.S. (2002) Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. *Atmospheric Environment* 36, (21), 3429-3443.
- [14] Muezzinoglu, A., Odabasi, M. and Onat, L., (2001) Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 35, (4), 753-760.
- [15] Ilgen, E., Karfish, N., Levsen, K., Angerer, J., Schneider, P., Heinrich, J., Wichmann, H.E., Dunemann, L. and Begerow, J. (2001) Aromatic Hydrocarbons in the atmospheric environment. Part I. Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. *Atmospheric Environment* 35, (7), 1235-1252.
- [16] Kerbachi, R., Boughedaoui, M., Bounoua, L. and Keddou, M. (2006) Ambient air pollution by aromatic hydrocarbons in Algiers, *Atmospheric Environment* 40, (21), 3995-4003.

- [17] Brocco, D., Fratarcangeli R., Lepore, L., Petricca, M. and Ventrone, I. (1997) Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. *Atmospheric Environment* 31, (4), 557- 566.
- [18] Guicherit, R. (1997) Traffic as a source of volatile hydrocarbons in ambient air. *Science of the Total Environment* 205, (2-3), 201-213.
- [19] Stevenson, K. J. Stacey, B. and Willis, P. G. (1997) Air quality at Heathrow Airport Annual Report for 1996, AEA Technology. Report No. AEA/RAMP/16402400/G3.
- [20] Guo, H., Lee, S. C., Li, W. M. and Cao, J.J. (2003) Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 37, (1), 73-82.
- [21] D. Majumdar , A. K. Mukherjeea , S. Sen. BTEX in Ambient Air of a Metropolitan City. *Journal of Environmental Protection*, 2011, 2, 11-20.
- [22] [https://www.analyticaltoxicology.com/CGI\\_website\\_down.html](https://www.analyticaltoxicology.com/CGI_website_down.html)
- [23] <https://www.cancer-environnement.fr/248-Benzene.ce.aspx>
- [24] <https://www.cancer-environnement.fr/478-Classification-des-substancescancerogenes.ce.aspx>
- [25] <https://www.substitution-cmr.fr/index.php?id=287>
- [26] [http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/annexes\\_211\\_271\\_cle28bb5b.pdf](http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/annexes_211_271_cle28bb5b.pdf)
- [27] [https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/01\\_Tableau-Normes-Seuils%20r%C3%A9glementaires.pdf](https://www.ecologie.gouv.fr/sites/default/files/01_Tableau-Normes-Seuils%20r%C3%A9glementaires.pdf)

# Conclusion

## Conclusion

La revue partielle de la littérature nous a permis dans un premier temps de surligner les composés organiques volatils (COVs) polaires et apolaires, notamment leur présence en abondance dans les trois compartiments environnementaux, les sources d'origines émettrices, leurs réactivités et les problèmes environnementaux et sanitaires qu'ils présentent.

Concernant les techniques d'échantillonnages proposés par les chercheurs dans cette thématique, on enregistre une large gamme de techniques, basées sur le caractère volatil de ces composés (peu ou très volatils), la polarité (polaire ou apolaire), l'hydrophobicité (hydrophobe ou hydrophile), réactivité et le temps de séjour de ces composés dans l'environnement.

Ces critères ne sont pas suffisamment déterminants dans le choix de la technique d'échantillonnage, il faut aussi prendre en considération le coût non seulement de la technique d'échantillonnage elle-même, mais aussi la technique d'analyse adaptée. Un autre paramètre primordial qu'il faut en tenir compte, est la nature du site, elle est aussi importante dans le choix de la technique et finalement les objectifs tracés préalablement, À quoi vise cette étude ? S'agit-il de déterminer la valeur limite d'exposition, ou la valeur moyenne d'exposition ? L'étude est réservée pour une échelle locale, régionale ou globale ? La réponse à ces questions permet de définir non seulement la méthode de l'échantillonnage en tenant compte de la nature de site, la fréquence et le nombre d'échantillons, mais aussi le coût partiel de l'échantillon et par la suite le coût total de la procédure analytique (échantillonnage, extraction et analyse).

L'étape de l'extraction des composés organiques volatils est éliminée dans beaucoup de situations, notamment lors de la prise de l'échantillon intégrale de l'air, ou lors de l'utilisation de la technique d'échantillonnage sur des supports miniaturisés, ces derniers combinent l'étape d'échantillonnage et extraction. D'autres techniques dites de mesure en continu ou en ligne, combinent les trois étapes en l'occurrence d'échantillonnage, extraction et analyse. Les techniques qui reposent sur l'extraction, connues sous le nom de techniques par désorption par solvant, utilisent fréquemment le disulfure de carbone ( $CS_2$ ), qui est de loin le meilleur solvant pour extraire les composés organiques semi-volatils rapportés par la littérature.

Les techniques d'analyses proposées par la littérature sont liées fortement aux techniques d'échantillonnage et/ou d'analyses utilisées. Pour atteindre les limites de détection et avoir une



bonne résolution lors de séparation des composés organiques volatils, il faut enrichir le composé ciblé lors de l'étape d'échantillonnage et/ou l'extraction.

La nature, réactivité et l'abondance d'un COVs détermine le choix de la méthode d'analyse. Il s'ajoute à cela le coût et le temps de l'analyse, qui influera par la suite sur le coût total de la procédure analytique.

Pour rendre la procédure analytique un routine de quotidien, il faut validé une méthode de laboratoire s'occupant de la quantification des composés organiques volatils dans une matrice environnementale ciblée.

Finalement, le dernier paramètre à prendre en considération lors de l'analyse des composés organiques volatils dans une matrice environnementale ciblée, il faut en tenir compte du caractère de priorité que certains COVs détiennent par rapport aux autre, ce caractère est approuve par la réglementation au niveau national et international, et qui est relié d'une part, au pouvoir cancérigène, mutagène et tératogène que possède certains composé (ex : Benzène), et d'autre part, certains composé ou famille de composés ont le capacité à définir les sources d'origine émettrice de pollution, par le biais des rapport de diagnostique qu'il présente, ce qui constitue un enjeu déterminant dans les composés organiques volatils ciblés, car cette famille regroupent des milliers de substances, ce qui rendre leur suivie de point de vue analytique quasiment impossible.

Après avoir accéder à la concentration des COVs dans une matrice environnementale, et après comparaison avec les normes nationale et/ou internationales, des décisions politiques au niveau local ou national doivent être prise lors d'un dépassement de la valeur guide mentionnée par la réglementation en vigueur, pour préserver la santé humaine et l'environnement.