

UNIVERSITE DE STRASBOURG

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

THESE DE DOCTORAT

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie analytique

Présentée par : Liaud Céline

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université de Strasbourg

**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**

Soutenue le 20 Novembre 2014

Unité de Recherche : UMR 7515 – ICPEES (Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie,
l'Environnement et la Santé)

Localisation : Strasbourg

Soutenue publiquement devant le jury composé de :

M. MILLET Maurice	Professeur, Université de Strasbourg	Directeur de thèse
M. LE CALVÉ Stéphane	Chargé de recherche, CNRS, UMR 7515	Co-Directeur de thèse
Mme LOCOGE Nadine	Professeur, Ecole des Mines de Douai	Rapporteur
M. DOUSSIN Jean-François	Professeur, Université de Paris-Est Créteil	Rapporteur
Mme SABATIER Laurence	Professeur, Université de Strasbourg	Examineur
Mme DAËLE Véronique	Chargée de recherche, CNRS, UPR 3021	Examineur

« Ich red wie m'r d'r Schnabel g'wachse isch! »
Ou pour les français « de l'intérieur » comme moi :
« Je parle comme le bec m'a poussé ! »

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'équipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère de l'Institut de Chimie, des Procédés, de l'Energie, l'Environnement et la Santé à Strasbourg et il est temps pour moi de remercier chaleureusement l'ensemble des personnes qui ont permis, de près ou de loin, de rendre ce long travail possible.

Mes remerciements vont premièrement à Monsieur Cuong Pham-Huu qui m'a accueilli au sein de son laboratoire et m'a permis de réaliser cette thèse dans de bonnes conditions.

Je souhaite adresser particulièrement mes remerciements à mes directeurs de thèse, Messieurs Maurice Millet et Stéphane Le Calvé, sans qui ce travail ne serait pas tel qu'il est aujourd'hui. Merci pour la confiance qui m'a été accordée et les précieux conseils qui ont permis la réalisation de cette thèse. Merci également d'avoir été le moteur qui m'a permis de traverser les moments de doute, de découragement et pour tous les encouragements qui m'ont mené vers de belles périodes d'enthousiasme.

J'adresse ma profonde gratitude à Madame Nadine Locoge, Professeure à l'Ecole des Mines de Douai, et à Monsieur Jean-François Doussin, Professeur à l'Université de Paris-Est Créteil, qui ont accepté d'être rapporteur de ce travail de recherche. Je présente également mes sincères remerciements à Mesdames Laurence Sabatier, Professeure à l'Université de Strasbourg, et Véronique Daële, Chargée de recherche au CNRS, d'avoir accepté le rôle d'examineur de cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Mesdames Gwénaëlle Trouvé et Valérie Tschamber, nos collaboratrices de l'Université de Mulhouse pour m'avoir apporté leurs conseils et leur expertise et surtout pour avoir mis leur préleveur de particules à disposition.

Je remercie également chaleureusement, Thierry Dintzer, pour toutes ces heures passées dans la bonne humeur à regarder mes particules au MEB.

J'adresse également mes remerciements à l'ensemble des collaborateurs impliqués dans le projet MERMAID et dans la réalisation de la 1^{ère} campagne intensive, pour leur disponibilité, leur expertise et leurs nombreux conseils.

Un remerciement spécial pour mes super-camarades de galère, Maud et Rouba, merci pour tous ces très nombreux moments passés ensemble au labo, les fous rires, les déprimés, les maintenances machines! J'ai vraiment été ravie de passer ces moments avec vous.

Un énorme merci à Sarah qui m'a accompagné sur la fin de mes développements au laboratoire lors de son stage de master et qui m'a beaucoup aidé. Merci de t'être substituée à moi pour mes prélèvements à « Galèreland ». Je garde vraiment un très bon souvenir de cette campagne.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Claire, Vincent, Stéphanette, Guillaume et Pierre pour leur bonne humeur au quotidien et leur compréhension dans les moments de stress. Une mention particulière pour Pierre qui a largement contribué à la fabrication du préleveur de COVs.

Ma reconnaissance se dirige également vers Jean-Jacques pour l'aide qu'il a pu m'apporter et son assistance pour notre « chère » ASE. Un grand merci également à Caroline et Hélène pour leur compagnie fort sympathique et leur soutien, nos conversations pendant la vaisselle m'ont manqué depuis votre départ.

Je ne remercierai jamais assez mes chers parents et mon frère qui, malgré la distance, ont su me garder motivée et me donner la force et le courage de continuer pour atteindre mes objectifs.

Hélène et Jacky, « merci Vielmols » pour votre gentillesse, votre soutien et pour m'avoir adoptée dans votre belle région alsacienne. Alfred et Sophie, mille mercis pour nos nombreuses soirées décompression !

Enfin mes derniers remerciements sont pour Gilles, merci pour ton soutien, ta joie de vivre communicative, tes encouragements sans faille, pour ta confiance, merci de croire en moi comme cela.

Merci à tous !

Céline

Sommaire

Remerciements	4
Sommaire	6
Liste des Figures.....	12
Liste des Tableaux.....	16
Liste des Annexes.....	18
Liste des abréviations	19
INTRODUCTION	22
CHAPITRE I : CONTEXTE GENERAL	25
I.1. LA QUALITE DE L' AIR	27
<i>I.1.1. Généralités</i>	27
I.1.1.1. La pollution de l' air extérieur.....	27
I.1.1.2. Mesure de la qualité de l' air en Europe et en France : différents organismes.....	28
I.1.1.3. La qualité de l' air intérieur et ses déterminants.....	30
<i>I.1.2. Les particules et leurs modes de formation</i>	32
I.1.2.1. Généralités sur les particules.....	32
I.1.2.2. Mode de formation des particules et seuil de coupure	33
I.1.2.2.a) Les différents modes de formation des particules.....	33
I.1.2.2.b) Le seuil de coupure	34
I.1.2.3. Composition des particules et sources.....	34
I.1.2.4. Impact sur la santé.....	35
<i>I.1.3. Les Composés Organiques Volatiles (COVs) dans l' atmosphère</i>	37
I.1.3.1. Définition et propriétés.....	37
I.1.3.2. Les sources de pollution	38
I.1.3.2.a) Les sources en air extérieur.....	38
I.1.3.2.b) Les sources en air intérieur	39
I.1.3.3. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur	42
I.1.3.4. Toxicité des COVs et réglementation	44
I.1.3.5. Physico-chimie des COVs en air extérieur.....	45
I.1.3.6. Physico-chimie des COVs en air intérieur	46
<i>I.1.4. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)</i>	49
I.1.4.1. Définition et propriétés.....	49
I.1.4.2. Interaction gaz-particules : phénomènes de sorption	50

I.1.4.3. Les sources de HAPs.....	51
I.1.4.4. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur	52
I.1.4.5. Réglementation relative aux émissions de HAPs et leur toxicité.....	55
I.1.4.6. Réactivité des HAPs.....	56
I.2. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES COVS	57
I.2.1. <i>Echantillonnage de l'air</i>	57
I.2.1.1. Echantillonnage passif sur des adsorbants	58
I.2.1.2. Echantillonnage actif sur des tubes d'adsorbants.....	59
I.2.1.3. Echantillonnage avec des canisters, sacs tedlar.....	59
I.2.1.4. Piégeage direct de l'air sur un piège cryo-concentrateur : échantillonnage on-line.....	60
I.2.2. <i>Choix des adsorbants et optimisation de l'échantillonnage</i>	61
I.2.2.1. Facteurs à considérer pour le choix d'un adsorbant	61
I.2.2.1.a) La « force » de l'adsorbant	61
I.2.2.1.b) Inertie du matériau adsorbant	62
I.2.2.1.c) Hydrophobicité	62
I.2.2.1.d) Domaine de stabilité en température et artefacts	62
I.2.2.1.e) Paramètres physiques.....	63
I.2.2.2. Nature des adsorbants disponibles	63
I.2.2.3. Les adsorbants à lits simple ou multiples.....	64
I.2.2.4. Perçage des COVs et notion de Safe Sampling Volume.....	66
I.2.3. <i>Méthode d'extraction et d'analyse des échantillons</i>	67
I.2.3.1. Comparaison de l'extraction liquide et de la thermodésorption.....	67
I.2.3.2. Les techniques d'analyses chromatographiques et leurs détecteurs.....	67
I.2.3.2.a) GC-FID	69
I.2.3.2.b) GC-MS.....	69
I.2.3.2.c) GC-PID	70
I.2.3.3. Autres techniques	70
I.3. TECHNIQUES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DES HAPs ADSORBES SUR LES PARTICULES 72	
I.3.1. <i>Echantillonnage des particules</i>	72
I.3.1.1. Echantillonnage sans tri granulométrique	72
I.3.1.2. Echantillonnage avec sélection d'une classe granulométrique.....	74
I.3.1.3. Les impacteurs à cascade	75
I.3.2. <i>Choix du support d'échantillonnage</i>	76
I.3.3. <i>Techniques d'extraction des HAPs</i>	79
I.3.4. <i>Filtration, purification et concentration de l'extrait</i>	81

<i>I.3.5. Techniques d'analyses des HAPs.....</i>	82
I.3.5.1. La chromatographie liquide haute performance couplée à la détection UV ou fluorescence	82
I.3.5.2. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.....	84
I.4. OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	85
REFERENCES.....	86
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	97
II.1. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES DES COVS DANS L'AIR.....	99
II.1.1. <i>Dispositifs analytiques : principe et fonctionnement.....</i>	100
II.1.1.1. La thermodésorption.....	100
II.1.1.1.a) Principe général de la thermodésorption.....	100
II.1.1.1.b) Mesures en mode-online et principe de la génération des étalons gazeux.....	101
II.1.1.1.c) Optimisation des paramètres.....	104
II.1.1.2. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à ionisation de flamme (GC-FID).....	108
II.1.1.3. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS).....	109
II.1.1.4. L'analyseur de BTEX transportable (GC-PID).....	110
II.1.2. <i>Comparaison des performances de systèmes analytiques appliqués à l'étude du mélange de BTEX : choix de la méthode.....</i>	110
II.1.2.1. Contexte de l'étude.....	110
II.1.2.2. Principaux résultats obtenus.....	111
II.1.2.3. Article 1 accepté dans la revue Talanta.....	113
II.1.3. <i>Développement d'une méthode d'analyse pour la quantification de 52 COVs.....</i>	123
II.1.3.1. Améliorations apportées à la méthode de dopage des tubes à partir de standards liquides	123
II.1.3.1.a) Présentation du système.....	123
II.1.3.1.b) Problèmes rencontrés : contaminations et volume d'injection.....	124
II.1.3.1.c) Optimisation de la durée de dopage.....	126
II.1.3.1.d) Evaluation de l'effet du débit sur l'adsorption des COVs.....	126
II.1.3.2. Principaux résultats obtenus.....	126
II.1.3.3. Article 2 soumis dans la revue Journal of Chromatography.....	129
II.1.3.4. Description de la méthode en GC-MS.....	148
II.1.4. <i>Prélèvement des échantillons d'air : échantillonnage actif.....</i>	149
II.1.4.1. Fabrication des tubes de prélèvement.....	149

II.1.4.2. Conditionnement des tubes	150
II.1.4.3. Comparaison des performances de piégeage des tubes fabriqués au laboratoire aux tubes commerciaux	151
II.1.4.4. Conservation des prélèvements.....	152
II.1.4.5. Stratégies d'échantillonnage : préleveurs de COVs.....	153
II.1.4.6. Evaluation de l'incertitude sur la mesure.....	154
II.1.5. Conclusion.....	155
II.2. ECHANTILLONNAGE ET ANALYSES DES HAPS ADSORBES SUR LES PARTICULES	156
II.2.1. Prélèvement des particules par impaction	156
II.2.1.1. Considérations théoriques.....	156
II.2.1.2. Choix du support et conservation des prélèvements	157
II.2.2. Extraction accélérée par solvant (ASE)	158
II.2.3. La chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par fluorescence et à barrettes de diode (HPLC-FL-UV)	158
II.2.4. Contexte de l'étude	159
II.2.5. Principaux résultats obtenus	160
II.2.6. Evaluation de l'incertitude sur la mesure	161
II.2.7. Article 3 accepté dans la revue Talanta	162
II.2.8. Conclusion.....	173
REFERENCES.....	174
CHAPITRE III : CARACTERISATION DES HAPS LIES AUX PARTICULES DANS 8 ENVIRONNEMENTS INTERIEURS ALSACIENS.....	179
III.1. CONTEXTE DE L'ETUDE	181
III.2. PRINCIPAUX RESULTATS OBTENUS	183
III.3. ARTICLE 4 ACCEPTE DANS LA REVUE ENVIRONMENTAL POLLUTION	186
III.4. CONCLUSION.....	200
REFERENCES.....	201
CHAPITRE IV : CAMPAGNE DE MESURES DU PROJET MERMAID, DESCRIPTION DE L'ETUDE ET RESULTATS	203
IV.1. PRESENTATION DU PROJET MERMAID	205
IV.1.1. Contexte général.....	206
IV.1.2. Résultats de la précampagne de mesure.....	207

IV.1.2.1. Organisation de la précampagne	207
IV.1.2.2. Principaux résultats de la précampagne.....	209
<i>IV.1.3. Choix du bâtiment d'étude : le collège THPE 3, Maubeuge, France, un bâtiment énergétiquement performant</i>	<i>211</i>
IV.1.3.1. Description du bâtiment	211
IV.1.3.2. Connaissance de la QAI du collège : résultats de la précampagne.....	212
IV.2. OBJECTIFS DANS LE CADRE DU PROJET MERMAID	214
<i>IV.2.1. Mesures des concentrations en COVs</i>	<i>214</i>
<i>IV.2.2. Mesures des concentrations en HAPs : comparaison intérieur/extérieur.....</i>	<i>214</i>
<i>IV.2.3. Organisation de la 1^{ère} campagne intensive du projet.....</i>	<i>215</i>
IV.3. DETERMINATION DES VARIATIONS TEMPORELLES DES CONCENTRATIONS EN COVS	218
<i>IV.3.1. Résultats généraux.....</i>	<i>219</i>
<i>IV.3.2. Revue de quelques études sur les mesures des concentrations en COVs dans des écoles .</i>	<i>222</i>
<i>IV.3.3. Variations temporelles des concentrations en monoaromatiques et influence du système de ventilation.....</i>	<i>225</i>
IV.3.3.1. Un exemple particulier : variations temporelles de la molécule de toluène	226
IV.3.3.2. Variations temporelles de l'éthylbenzène et des xylènes : un comportement différent	228
<i>IV.3.4. Variations temporelles des concentrations en composés carbonylés : un échec</i>	<i>229</i>
<i>IV.3.5. Variations temporelles des concentrations en alcanes et alcènes : des améliorations à apporter.....</i>	<i>232</i>
IV.3.5.1. Cas des alcanes	232
IV.3.5.2. Cas des alcènes	234
<i>IV.3.6. Intercomparaison des concentrations en COVs</i>	<i>235</i>
<i>IV.3.7. Variations temporelles des concentrations en monoterpènes et réactivité en conditions forcées</i>	<i>236</i>
<i>IV.3.8. Détermination des concentrations en air extérieur et en sortie de soufflage : ratios intérieur/extérieur</i>	<i>240</i>
<i>IV.3.9. Conclusion.....</i>	<i>243</i>
IV.4. DETERMINATION DES VARIATIONS TEMPORELLES EN HAPs ADSORBES SUR LES PARTICULES ET COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN AIR INTERIEUR / EXTERIEUR	245
<i>IV.4.1. Résultats généraux obtenus avec l'impacteur</i>	<i>245</i>
IV.4.1.1. Concentration en particules	245
IV.4.1.2. Concentrations en HAPs.....	246
<i>IV.4.2. Revue des études ciblant l'analyse des HAPs associés aux particules dans les écoles.....</i>	<i>247</i>

<i>IV.4.3. Mise en évidence de l'erreur sur les prélèvements : comparaison des impacteurs à cascade aux MicroVols</i>	249
IV.4.3.1. Concentration en particules	249
IV.4.3.2. Concentration en HAPs totaux	250
IV.4.3.3. Evaluation de l'erreur sur les HAPs individuels	251
<i>IV.4.4. Variations temporelles des HAPs</i>	252
IV.4.4.1. Les HAPs totaux.....	252
IV.4.4.2. Variations temporelles des HAPs individuels et distribution en taille	253
<i>IV.4.5. Concentrations intérieures et extérieures : source des HAPs</i>	256
<i>IV.4.6. Evaluation du risque cancérigène : calcul du BaP_{éq}</i>	258
<i>IV.4.7. Conclusion</i>	258
REFERENCES.....	260
CONCLUSION GENERALE	265
ANNEXES	271

Liste des Figures

CHAPITRE I

Figure I- 1 Le cycle des polluants dans l'air	28
Figure I- 2 Organismes de la Qualité de l'air en Europe et en France et leurs interactions	29
Figure I- 3 Les quatre déterminants de la qualité de l'air intérieur	32
Figure I- 4 Schéma simplifié des processus physico-chimiques de formation et transformation des aérosols.....	33
Figure I- 5 Pénétration des particules à l'intérieur du système respiratoire : (a) dépôt des particules en fonction de leur taille et du compartiment du corps humain, (b) Courbe de pénétration des particules idéales pour les particules inhalables (IPM), thoraciques (TPM), respirables (RPM), pour des dispositifs de prélèvement de type PM _{2,5} et les PM ₁₀	36
Figure I- 6 Emissions atmosphériques en COVNM par secteur en France métropolitaine.....	39
Figure I- 7 Les sources émettrices de COVs en air intérieur	40
Figure I- 8 Réactivité chimique en air intérieur	47
Figure I- 9 Emissions atmosphériques des 8 HAPs réglementés : (a) Evolution des émissions entre 1990 et 2013 ; (b) Répartition des émissions de chaque HAP par secteurs	51
Figure I- 10 Méthodes d'échantillonnage de l'air utilisant un adsorbant.....	58
Figure I- 11 Conception d'un tube d'adsorbant à lits multiples.....	65
Figure I- 12 Schémas du (a) préleveur haut ou bas volume et du (b) tube Denuder annulaire	73
Figure I- 13 Principe de fonctionnement : (a) d'un impacteur simple étage, (b) d'un cyclone de diamètre de coupure égal à 2,5 µm.....	74
Figure I- 14 Principe de fonctionnement d'un impacteur à cascade	75
Figure I- 15 (a) Principe de fonctionnement de l'ASE et (b) photographie du système ASE 300 de chez Dionex (Thermo Fisher Scientific).....	80
Figure I- 16 Fluorescence : diagramme de Jablonsky et relation de Planck	83

CHAPITRE II

Figure II- 1 Instruments analytiques pour l'analyse des COVs : (a) Unité de thermodésorption GC-FID, (b) Unité de thermodésorption GC-MS	100
Figure II- 2 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.....	101
Figure II- 3 Echantillonnage de l'air en mode « on-line » : schéma technique de l'ATD 350 de Perkin Elmer	102

Figure II- 4 Schéma et photographie du banc de dilution des standards gazeux utilisé pour le développement de la méthode d'analyse des 52 COVs.....	103
Figure II- 5 Composition du piège : (a) Schéma descriptif, (b) Photographie du « Air Monitoring Trap»	105
Figure II- 6 Schéma de la chaîne analytique ATD-GC-FID avec les 2 colonnes.....	108
Figure II- 7 Analyseur transportable de BTEX (GC-PID)	110
Figure II- 8 « Graphical abstract » de l'article paru dans Talanta 127 (2014), p 33-42	111
Figure II- 9 Photographie du système de dopage des tubes d'adsorbant.....	123
Figure II- 10 Chromatogrammes obtenus en ATD-GC-FID illustrant la présence d'impuretés dues au dopage avec l'injecteur du GC : (a) Avant résolution du problème, utilisation des septums BTO, (b) Après résolution du problème, utilisation des septums TR-Green.....	124
Figure II- 11 Mise en évidence du volume mort de la seringue lors du dopage avec l'injecteur du GC (V=0,5 µL) : a) Cas du trichloroéthène, b) Cas de l'éthylbenzene.....	125
Figure II- 12 Fabrication des cartouches d'adsorbant de type « Air Toxics » et photographie de la presse.....	150
Figure II- 13 Comparaison des performances de piégeage de tubes fabriqués au laboratoire par rapport aux tubes commerciaux : (a) 200 mL.min ⁻¹ pendant 15 min, (a) 100 mL.min ⁻¹ pendant 30 min, (a) 50 mL.min ⁻¹ pendant 60 min. Concentration en COVs gazeux générée de 2 ppb.	152
Figure II- 14 Systèmes de prélèvement de l'air : (a) Préleveur programmable 20 voies, (b) Préleveur manuel 2 voies, (c) Schéma descriptif des systèmes.....	153
Figure II- 15 Impacteur à cascade DEKATI	156
Figure II- 16 Démarche analytique adoptée, « Graphical abstract », Talanta (2014)	160

CHAPITRE III

Figure III- 1 Schéma récapitulatif de l'étude	181
Figure III- 2 Présentation des 8 lieux d'étude	182

CHAPITRE IV

Figure IV- 1 Réactivité chimique en air intérieur	206
Figure IV- 2 Résultats de la précampagne dans les 10 bâtiments - Résultats par famille sur 152 COVs quantifiés en équivalent toluène.....	210
Figure IV- 3 Résultats de la précampagne obtenus pour le toluène dans les 10 bâtiments.....	210
Figure IV- 4 Photographie et localisation du collège THPE 3, France.....	211
Figure IV- 5 Principe de fonctionnement de la ventilation double flux avec échange de chaleur	212

Figure IV- 6 Photographies des préleveurs de particules placés à l'extérieur (bleu) et à l'intérieur (rouge) lors de la campagne MERMAID	215
Figure IV- 7 Organisation de la 1 ^{ère} campagne intensive et description schématique du positionnement des différents outils analytiques dans les salles du collège à disposition	217
Figure IV- 8 Variations temporelles observées pour le toluène entre le 22/04 et le 03/05/2014 et comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par les autres équipes impliquées dans la campagne.	226
Figure IV- 9 Influence du système de ventilation sur les niveaux de concentration en toluène dans la salle de mesure. Les périodes grisées correspondent aux périodes de coupure de la ventilation.....	227
Figure IV- 10 Variations temporelles observées pour la somme des concentrations en monoaromatiques en C ₈	229
Figure IV- 11 Mise en évidence de problèmes de prélèvement pour les composés carbonylés légers : (a) Acétone, (b) Acroléine, (c) 2-Butanone.....	230
Figure IV- 12 Mise en évidence de problèmes pour les aldéhydes plus lourds : exemple de l'hexanal	231
Figure IV- 13 Mise en évidence du fonctionnement de la méthode pour les alcanes : (a) Isopentane, (b) Isooctane.....	233
Figure IV- 14 Mise en évidence des limitations de la méthode de prélèvement pour les alcanes lourds, exemple du undécane	233
Figure IV- 15 Variations temporelles des alcènes, exemple de l'isoprène.....	234
Figure IV- 16 Intercomparaisons des concentrations en certains COVs par rapport à celle du toluène en air intérieur : (a) Alcanes, (b) Triméthylbenzènes.....	235
Figure IV- 17 Intercomparaisons des concentrations en : (a) Ethylbenzène, isomères du xylène et styrène, (b) Toluène et éthylbenzène.....	236
Figure IV- 18 Variations temporelles pour le d-Limonène (a) Comparaison avec le GC « on-line » de l'EMD, (b) Comparaison aux résultats obtenus pour le PTR-MS de l'EMD sur la somme des monoterpènes (m/z=137).....	238
Figure IV- 19 Données obtenues avec le SMPS (PC2A, Lille) entre le 29 avril et le 2 mai : (a) Concentration en nombre de particules au cours du temps, (b) Distribution granulométrique lors de l'injection 3	239
Figure IV- 20 Présentation des ratios [intérieur]/[extérieur] et [soufflage]/[extérieur] pour les COVs identifiés lors de la campagne MERMAID. Comparaison avec les valeurs de la précampagne et de l'étude européenne AIRMEX.....	241
Figure IV- 21 Détermination des concentrations en particules en air intérieur et extérieur avec les MicroVols PM ₁₀ et PM _{2,5}	249
Figure IV- 22 Comparaison des concentrations en HAPs totaux adsorbés sur les particules obtenus avec les impacteurs à cascade ou les MicroVols : (a) En air intérieur, (b) En air extérieur.....	250

Figure IV- 23 Comparaison des concentrations en HAPs individuels adsorbés sur les particules obtenus avec les impacteurs à cascade ou les MicroVols pour la période du 14 au 17 avril 2014 : (a) En air intérieur, (b) En air extérieur. Rappel : un des 2 préleveurs $PM_{2,5}$ s'est arrêté en air intérieur à cette période mais ne semble pas se voir (ou très peu) sur les concentrations en HAPs.....	252
Figure IV- 24 Variations temporelles observées sur les HAPs totaux obtenues avec les impacteurs à cascade	253
Figure IV- 25 Variations temporelles des concentrations en HAPs possédant 3 ou 4 cycles aromatiques en fonction du diamètre aérodynamique des particules : comparaison air intérieur/extérieur	254
Figure IV- 26 Variations temporelles des concentrations en HAPs possédant 5 ou 6 cycles aromatiques en fonction du diamètre aérodynamique des particules : comparaison air intérieur/extérieur	255
Figure IV- 27 Représentation graphique de l'évolution des ratios I/E au cours de la campagne MERMAID	257

Liste des Tableaux

CHAPITRE I

Tableau I- 1 Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition	37
Tableau I- 2 Inventaire des sources intérieures et des polluants associés	42
Tableau I- 3 Concentrations en COVs dans des logements et écoles (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) issues d'études européennes. Le terme LOQ désigne la limite de quantification.	43
Tableau I- 4 Liste des 16 HAPs prioritaires selon l'US-EPA.....	50
Tableau I- 5 Valeurs de concentrations (en ng.m^{-3}) en HAPs rapportées dans la littérature en air intérieur et extérieur	54
Tableau I- 6 Potentiel cancérigène des HAPs	56
Tableau I- 7 Comparaison des différents types de prélèvement d'air	61
Tableau I- 8 Caractéristiques de quelques adsorbants fréquemment employés	64
Tableau I- 9 Quelques tubes « universels » et leurs domaine d'application	65
Tableau I- 10 Comparaison de la thermodésorption et de l'extraction par solvant.....	67
Tableau I- 11 Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air. TD : Thermodésorption, PDMS : polydiméthylsiloxanes.....	68
Tableau I- 12 Prélèvement, extraction et méthodes d'analyse des HAPs associés aux particules en air intérieur	78
Tableau I- 13 Comparaison des détecteurs UV/DAD et fluorescence	83

CHAPITRE II

Tableau II- 1 Liste des composés ciblés.....	99
Tableau II- 2 Gradient choisi pour la séparation en GC-FID.....	127
Tableau II- 3 Gradient final GC-MS	148
Tableau II- 4 Paramètres de l'ASE.....	158
Tableau II- 5 Paramètres choisis en HPLC-FL pour la quantification des 16 HAPs	159

CHAPITRE III

Tableau III- 1 Valeurs des facteurs d'Equivalence Toxique	184
---	-----

CHAPITRE IV

Tableau IV- 1 Caractéristiques des 10 bâtiments présélectionnés. BBC : Bâtiment Basse Consommation, BEP : Bâtiment à Energie Positive, THPE : Très Haute Performance Energétique .	208
Tableau IV- 2 Concentrations des espèces mesurées (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) au collège THPE 3 lors de la précampagne.....	213
Tableau IV- 3 Instruments déployés durant la campagne	216
Tableau IV- 4 Concentrations en COVs mesurées dans la salle de mesure et comparaisons à celles déterminées par nos collaborateurs	220
Tableau IV- 5 Comparaison des études effectuées dans des écoles (air intérieur) en Europe, aux Etats-Unis et en Asie pour les BTEX et les terpènes.....	224
Tableau IV- 6 Programme des conditions forcées	237
Tableau IV- 7 Résultats des concentrations mesurées en sortie de soufflage et en air extérieur et évaluation du rapport des concentrations déterminées en air intérieur sur celles déterminées en air extérieur (I/E).....	240
Tableau IV- 8 Comparaison des HAPs liés aux $\text{PM}_{2,5}$ avec l'étude italienne EXPAH.....	248
Tableau IV- 9 Evaluation de l'indicateur BaP_{eq}	258

Liste des Annexes

ANNEXE I- 1 Structures des familles de COVs étudiées.....	272
ANNEXE I- 2 Structures des 16 HAPs listés par l'US-EPA.....	274
ANNEXE II- 1 Certificats des concentrations des COVs dans les bouteilles de standard gazeux.	275
ANNEXE II- 2 Principe de fonctionnement du Dean Switch.....	280
ANNEXE II- 3 Chromatogramme GC-MS.....	281
ANNEXE II- 4 Chromatogrammes HPLC-FL et DAD de la séparation des 16 HAPs	282

Liste des abréviations

AASQA	Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air
ACE	Acénaphène
ACY	Acénaphylène
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
ADOQ	Activités Domestiques et Qualité de l'Air Intérieur
AEE	Agence Européenne pour l'Environnement
AIRMEX	European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment
ANSES	Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail
ANT	Anthracène
APS	Aerosol Particle Sizer
ATD	Automated Thermal Desorber
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ASHRAE	American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers
ASPA	Association Agréée pour l'Etude et la Surveillance de la qualité de l'air en Alsace
BBC	Bâtiment Basse Consommation
BEP	Bâtiment à Energie Positive
B[a]A	Benzo[a]Anthracène
B[b]F	Benzo[b]Fluoranthène
B[k]F	Benzo[k]Fluoranthène
B[g,h,i]P	Benzo[g,h,i]Pérylène
B[a]P	Benzo[a]Pyrène
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, m-,o-,p-Xylènes
CHR	Chrysène
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
CITEPA	Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
COSV	Composé Organique Semi-Volatil
COV	Composé Organique Volatil
COVNM	Composés Organiques Volatils Non Méthaniques
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
DAD	Détecteur à barrettes de diode (Diode Array Detector)
D _{ae}	Diamètre aérodynamique
DCB	Dichlorobenzène
DB[a,h]A	DiBenzo[a,h]Anthracène

2,4-DNPH	2,4-dinitrophénylhydrazine
EI	Impact Electronique
EMD	Ecole des Mines de Douai
ERP	Etablissement Recevant du Public
FAGE	Fluorescence Assay by Gas Expansion
FID	Détection par Ionisation de Flamme
FL	Fluorescence
FLN	Fluoranthène
FLU	Fluorène
GC	Chromatographie en phase Gazeuse
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
ID	Diamètre Interne
IND	Indéno[1,2,3]Pyrène
INERIS	Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des RisqueS
INRS	Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles
LNE	Laboratoire National de métrologie et d'Essais
LOD	Limite de Détection
LOQ	Limite de Quantification
LSQA	Laboratoire de Surveillance de la Qualité de l'Air
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie
MERMAID	Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée
MS	Spectrométrie de masse
NAP	Naphtalène
NIOSH	National Institute for Occupational Safety and Health
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
PC2A	Physico-Chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, laboratoire de Lille
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PEG	Polyéthylène Glycol
PHE	Phénanthrène
PM _x	Matière Particulaire dont le D _{ae} < x µm
PTR-MS	Proton Transfer Reaction Mass Spetrometry
PYR	Pyrène
QAI	Qualité de l'Air Intérieur
RDM	Régulateur de Débit Massique

RH	Humidité relative
SIM	Single Ion Monitoring
SMPS	Scanning Mobility Particle Sizer
SSV	Safe Sampling Volume
THPE	Très Haute Performance Energétique
TMB	Triméthylbenzène
UE	Union Européenne
US-EPA	American Environment Protection Agency
UV	Ultraviolet

Introduction

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

Selon l'OMS, « le fait de respirer un air pur est considéré comme une condition essentielle de la santé et du bien-être de l'Homme ». Cependant, la pollution de l'air demeure une menace sérieuse puisqu'en 2002, 2 millions de décès prématurés étaient attribués à une forte présence de polluants dans l'air extérieur (en particulier dans les zones urbaines) mais également de l'air intérieur où l'utilisation de combustibles dans des espaces mal ventilés tend à favoriser leur accumulation [1]. En 2014, un communiqué de presse de l'OMS publié le 25 mars 2014 présente la pollution de l'air comme le principal fléau environnemental pour la santé dans le monde avec près de 7 millions de personnes décédées prématurément du fait d'une exposition à la pollution de l'air en 2012, soit prêt d'une personne sur 8 à l'échelle mondiale. Ainsi, à titre préventif, l'OMS tente d'informer aux travers de recommandations, notamment celles de 2005 concernant l'air ambiant qui établissent des lignes directrices sur les concentrations en particules, en ozone, en dioxydes d'azote et de soufre. En 2010, l'OMS a renforcé le dispositif de prévention en établissant des valeurs guides en air intérieur sur un certain nombre de polluants [2] à savoir le benzène, le monoxyde de carbone, le formaldéhyde, le dioxyde d'azote, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) avec en particulier le naphthalène et le benzo[a]pyrène, le radon, le trichloroéthène et le tétrachloroéthène, afin de pouvoir prévenir des risques sur les occupants.

Au cours de cette dernière décennie, l'air intérieur est devenu un sujet sensible dont l'enjeu sanitaire n'est plus à démontrer puisqu'il est désormais admis qu'un être humain passe environ 90 % de son temps dans des espaces clos. De plus, de par la multitude de sources de pollution présentes en air intérieur (mobilier, matériaux de construction, produits d'entretien, etc.) et les conditions particulières induites par le confort des bâtiments (température, humidité, ventilation, lumière, etc.), l'air intérieur constitue un véritable réacteur chimique générant des espèces dites secondaires, parfois plus nocives que leurs précurseurs. Conscients de ces enjeux, les Pouvoirs Publics sont à l'origine de la création en 2001 de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) dans le but d'approfondir les connaissances liées à la pollution intérieure (sources, impacts, etc.) par la mise en œuvre de campagnes de mesures. Après la réalisation d'une campagne de grande envergure visant à caractériser l'état de l'air intérieur dans les logements français entre 2003 et 2005, une campagne dans 600 salles de classes d'écoles maternelles et élémentaires a débuté en 2013, la Campagne Nationale Ecoles

(CNE), et se poursuivra jusqu'en 2016. Cette dernière vise à évaluer l'exposition des enfants aux polluants de l'air ainsi qu'aux poussières.

La caractérisation de la pollution dans les écoles est effectivement un sujet d'intérêt puisqu'on assiste ces dernières années à la mise en place de réglementations avec notamment le décret n° 2012-14 précisant les conditions de surveillance de la qualité de l'air dans les établissements scolaires et les crèches. Ainsi, trois substances jugées prioritaires sont mesurées : le benzène, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone qui joue le rôle d'indicateur de confinement. Les réglementations thermiques de 2005 et de 2012 [3,4] imposent de nouvelles contraintes pour la construction des bâtiments qui doivent minimiser les consommations d'énergie par la mise en place de nouvelles pratiques (isolation, matériaux, ventilation, récupération de chaleur, etc.) qui peuvent altérer la santé des occupants. Le confinement est de fait un paramètre important à considérer notamment avec le changement des pratiques de construction de ces dernières années visant à étanchéifier de manière plus efficace les bâtiments.

Dans ce cadre, cette thèse se consacre à la mise au point de moyens de mesures des polluants adaptés à l'air intérieur regroupant des techniques d'échantillonnage rapides et simples et une analyse différée des prélèvements au laboratoire. Ces développements visent à mettre en évidence les espèces majoritaires en air intérieur ainsi qu'à caractériser leurs variations temporelles.

Le premier chapitre constitue le contexte général de l'étude avec une présentation succincte de la pollution de l'air et de ses contaminants majeurs dont les Composés Organiques Volatils et les particules sur lesquelles peuvent s'associer des Composés Organiques Semi-Volatils, en particulier les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. A cette occasion, nous présenterons les différentes techniques de prélèvement et d'analyse employées pour étudier ces molécules.

Le deuxième chapitre présente les développements analytiques liés au piégeage et à l'analyse des COVs et des HAPs. Nous y décrirons les méthodes élaborées ainsi que la démarche de validation.

Le troisième chapitre, quant à lui, est entièrement dédié au prélèvement et à l'analyse des HAPs associés aux particules de l'air. Il présente les résultats qui ont été obtenus lors de la première mise en application de la méthode analytique développée. Pour ce faire, 8 environnements intérieurs alsaciens, dont une école labellisée « énergie positive » ont été étudiés.

Enfin, le quatrième chapitre constitue l'application en conditions réelles de ces deux méthodes de prélèvement et d'analyse afin de caractériser la qualité de l'air intérieur d'un Bâtiment de type Basse Consommation (BBC). Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet MERMAID financé par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de l'Energie ainsi que par l'ADEME dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL. Cette partie présente les variations temporelles obtenues conjointement pour les analyses de COVs et des HAPs à la fois en air intérieur et extérieur, et confronte les résultats obtenus à ceux rapportés par d'autres études européennes ciblant les écoles.

REFERENCES

- [1] WHO, Rapport sur la santé dans le monde. Réduire les risques et promouvoir une vie saine. Genève, (2002).
- [2] WHO | WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO. (2010). <http://www.who.int/indoorair/publications/9789289002134/en/> (accessed April 11, 2013).
- [3] Journal Officiel de la République Française, Décret n°2010-1269 du 26 octobre 2010 relatif aux caractéristiques thermiques et à la performance énergétique des constructions, (2010). http://www.betcsharel.com/files/decret_2010-1269_du_26_octobre_2010.pdf.
- [4] P. Poggi, Réglementation thermique 2012, une rupture de méthode, mais de fortes modulations des exigences de performance. 1er volet : nouveaux mécanismes et différences par rapport à la RT 2005, Qual. Constr. 124 (2011).

CHAPITRE I :

Contexte général

Ce chapitre consiste en un état de l'art des connaissances actuelles sur la qualité de l'air et en particulier de la Qualité de l'Air Intérieure (QAI). Après une présentation succincte de la QAI et de ses déterminants, un focus est réalisé sur les différentes familles de Composés Organiques Volatils (COVs) et sur une famille de Composés Organiques Semi-Volatils (COSVs), les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs). Cette partie vise également à apporter une meilleure connaissance des polluants de l'air intérieur à la fois en phase gazeuse et particulaire ainsi que d'appréhender leur comportement, notamment au niveau de leur réactivité chimique. Les méthodes principales adaptées au prélèvement de ces différents polluants sont également présentées. Dans une troisième partie, les techniques analytiques relatives à la quantification des COVs et des HAPs sont décrites ; l'accent sera mis sur le principe de fonctionnement des méthodes qui seront utilisées par la suite dans ce travail. Enfin, la dernière partie présente l'originalité, la démarche scientifique adoptée et la description complète des objectifs de ce travail.

1.1. La qualité de l'air

1.1.1. Généralités

1.1.1.1. La pollution de l'air extérieur

Si depuis sa création notre planète a connu de nombreux épisodes de pollution naturelle, comme les éruptions volcaniques ; ces événements, bien que majeurs en terme d'émissions, restent ponctuels à l'échelle des temps géologiques. En revanche, le XIX^{ème} siècle avec la Révolution Industrielle a été le siège de l'introduction d'une multitude de polluants dans l'atmosphère sur une échelle de temps réduite conduisant à une modification importante de la composition de l'air ambiant. Dès lors, cette pollution d'origine anthropique n'a eu de cesse de s'accroître comme en témoigne l'apparition de mégapoles fortement industrialisées. Cette pollution a un impact non négligeable tant sur la santé, comme l'illustrent les chiffres alarmants de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) présentés en introduction, que sur notre environnement (exemple : le réchauffement climatique).

Cependant, une prise de conscience globale des risques causés par la pollution semble avoir touché les pays industrialisés. Ainsi en France, la mise en place de Plans Régionaux de la Qualité de l'Air (PRQA) imposés par l'Etat oblige les régions à faire état de la qualité de l'air. Ces plans sont cadrés par la Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie ou LAURE (n°96-1236) du 30 décembre 1996. La LAURE est d'ailleurs à l'origine d'une définition précise de la pollution atmosphérique [1] : « *Constitue une pollution atmosphérique, au sens de la présente loi, l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère ou dans les espaces clos, des substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives.* »

La pollution de l'air est ainsi due à l'émission dans l'atmosphère de composés organiques ou inorganiques dont le transport peut ensuite s'effectuer sur de longues distances. La Figure I- 1 décrit le cycle des polluants depuis leurs émissions dans l'air jusqu'à leurs dépôt.

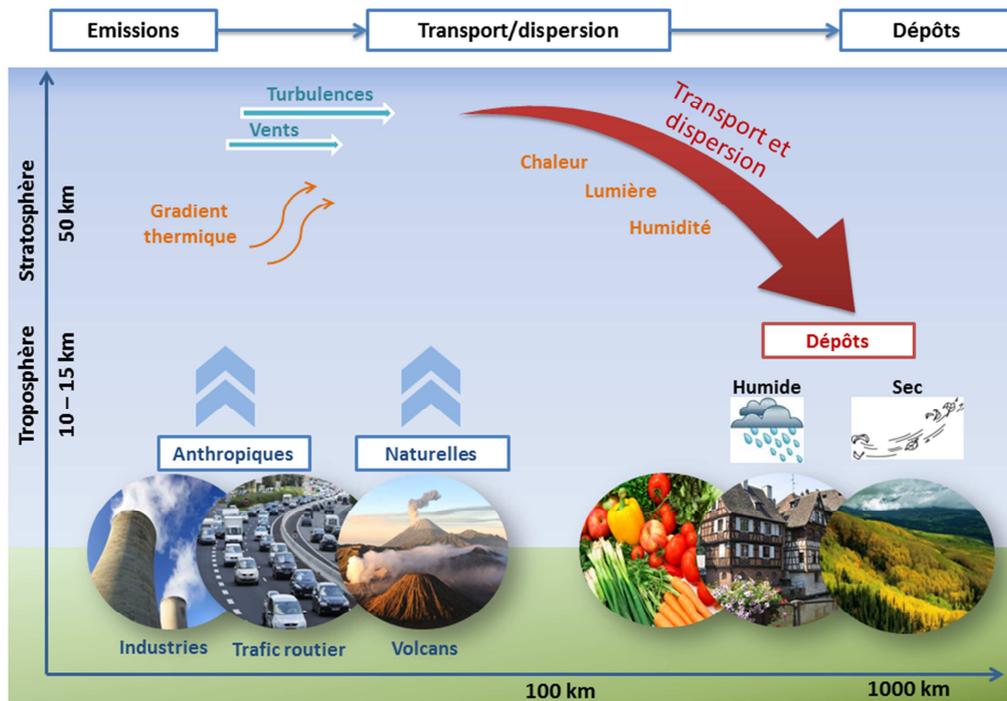


Figure I- 1 Le cycle des polluants dans l'air (schéma adapté de la thèse de F. Guéguen (2011) [2])

Les sources d'émission dans l'atmosphère sont à la fois d'origines naturelle (marine, terrestre, volcanique) et anthropique (industrie, trafic routier, agriculture) et génèrent une variété de polluants tels que des Composés Organiques Volatils [3] (benzène, xylènes, hydrocarbures, etc.) et Semi-Volatils [4,5] (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényles, pesticides, etc.), des poussières [6] (PM_{10} , $PM_{2,5}$), des métaux, etc. Ces polluants sont ensuite transportés et dispersés dans l'atmosphère sous l'influence du gradient thermique, des vents, de la chaleur et de l'humidité. L'atmosphère est également un réacteur multiphasique siège de nombreuses réactions en phase homogène mais aussi hétérogène menant à la formation d'espèces secondaires issues de la dégradation des polluants primaires [7–10] (photo-oxydation, oxydo-réduction, etc.).

Suite à leur transport sur des distances plus ou moins longues, l'ensemble de ces polluants peut se déposer sur la végétation, les sols, les eaux de surface ou les bâtiments par des processus de dépôt humide (pluie, neige, brouillard, etc.) ou de dépôt sec par simple effet de la gravité terrestre.

Ces polluants extérieurs, primaires ou secondaires, peuvent contribuer fortement à la pollution de l'air intérieur ; l'air extérieur étant un des vecteurs importants de la pollution des espaces clos [6].

1.1.1.2. Mesure de la qualité de l'air en Europe et en France : différents organismes

En Europe, l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) est le principal organisme public qui fournit des informations sur l'environnement (cf. Figure I- 2). En tant qu'acteur du maintien

de la qualité de l'air, l'AEE a pour missions l'élaboration de rapports et de directives européennes appliquées aux états membres de l'Union Européenne (UE) afin de réduire les concentrations de certains polluants. Ainsi, en 2008, la directive 2008/50/CE sur « la qualité de l'air ambiant et un air pur en Europe » a fixé des valeurs limites pour les particules, l'ozone, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre et le plomb. L'AEE diffuse également des limites annuelles nationales à ne pas dépasser sur les émissions de certains polluants. Il est ensuite de la responsabilité des Etats de prendre les mesures nécessaires pour que les émissions ne dépassent pas les taux fixés. Dans le cadre de ses missions l'AEE est aussi en charge de cibler les secteurs d'activités responsables de l'émission des polluants. Ainsi les directives n°2010/75/UE et n°2001/80/CE visent à diminuer les émissions liées aux industries et aux grandes installations de combustion. Les émissions des véhicules sont encadrées par la directive n°1998/70/CE relative à la qualité des essences et carburants diesel. De plus, les normes Euro 5 (2011) et Euro 6 (qui entrera en vigueur en 2015) visent à réduire les émissions en particules et en oxydes d'azote des véhicules légers.

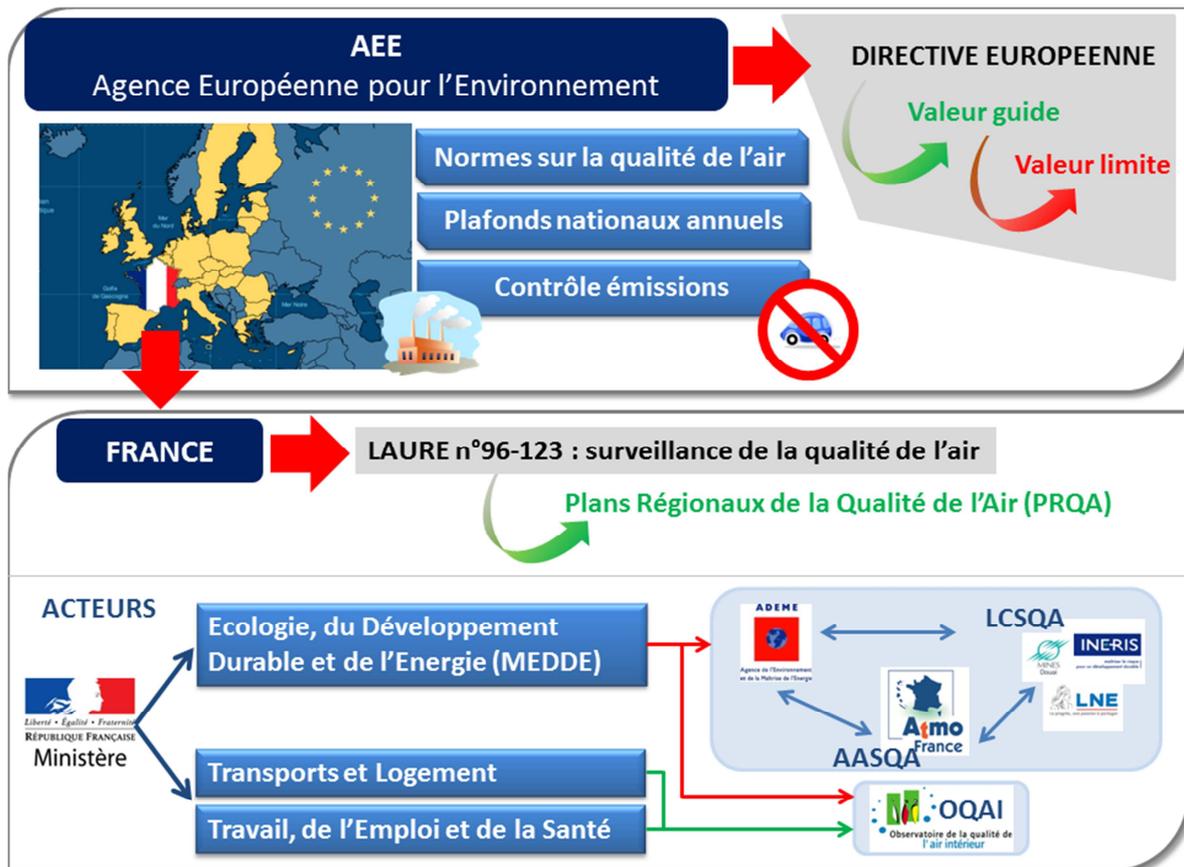


Figure I- 2 Organismes de la Qualité de l'air en Europe et en France et leurs interactions

Afin d'en faciliter la mise en œuvre, l'application de ces textes est étalée dans le temps. Ainsi, la directive n° 2008/50/CE fixe pour les PM₁₀ (terme défini au I.1.2.2.b)) une valeur cible à 25 µg.m⁻³ depuis le 1^{er} janvier 2010. Ce seuil sera considéré comme valeur limite à partir de 2015. En France, c'est la LAURE (loi-cadre n°96-123) qui régit la surveillance de la qualité l'air et qui la rend obligatoire sur

l'ensemble du territoire. Afin d'appliquer la loi, mais également de prévenir et d'informer le public sur la qualité de l'air ambiant, le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) s'appuie sur 3 organismes majeurs (cf. Figure I- 2) :

- Le réseau ATMO France constitué des différentes AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) présentes sur le territoire français ;
- L'ADEME (Agence De l'Environnement Et de la Maîtrise de l'Energie) qui coordonne les AASQA ;
- Le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air), laboratoire d'expertise et de référence dans ce domaine. Il regroupe 3 partenaires à savoir l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), le LNE (Laboratoire National de métrologie et d'Essais) et Mines Douai.

Si la qualité de l'air extérieur (ambiant) est un sujet de santé publique reconnu depuis plusieurs années, la prise de conscience des enjeux de la pollution de l'air à l'intérieur est quant à elle plus récente. Ainsi, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a été créé en 2001 à l'initiative des pouvoirs publics (Ministère de l'Écologie du Développement durable, des Transports et du Logement, et le Ministère du Travail, de l'Emploi et de la Santé). Cet observatoire a pour objectifs de pallier la mauvaise connaissance des expositions des populations à l'intérieur des bâtiments par le biais de campagnes de mesure de grande envergure. Il travaille en étroite collaboration avec l'ADEME et l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire).

1.1.1.3. La qualité de l'air intérieur et ses déterminants

La pollution intérieure des bâtiments est aujourd'hui un problème de santé publique responsable de nombreuses pathologies dont le degré de gravité s'étend de l'inflammation des voies respiratoires et des poumons jusqu'au cancer du poumon voire à des pathologies cardiaques [11]. Par ailleurs, chaque individu passe en moyenne plus de 90 % de son temps dans des espaces clos (logement, bureau, école, etc.) et plus encore si l'on considère les moyens de transport [12]. Or, l'air respiré à l'intérieur des locaux renferme une multitude de polluants qui, en forte concentration et en atmosphère confinée, peuvent s'avérer nocifs pour la santé humaine. Ainsi, le nombre conséquent de polluants aux propriétés variées et les processus physico-chimiques qui gouvernent les concentrations des polluants au sein des bâtiments font de la QAI un sujet complexe. Bien que les connaissances des causes de la QAI se développent, elles restent aujourd'hui insuffisantes pour comprendre parfaitement les processus chimiques mis en jeu dans les environnements confinés. Néanmoins, un certain nombre de paramètres et de déterminants qui influencent la QAI ont déjà été identifiés.

Paramètres de confort

Les paramètres dits « de confort » correspondent à des grandeurs physico-chimiques dont les valeurs influencent directement le caractère sain de l'environnement. Ainsi l'OQAI postule qu'une température comprise entre 18 et 22 °C et un taux d'humidité relative compris entre 40 et 70 % contribuent à une bonne QAI et limitent l'apparition de moisissures. L'étude des paramètres de confort inclut souvent le calcul de l'indice de confinement déterminé à partir de la concentration en dioxyde de carbone. Un milieu est considéré confiné lorsque la concentration en CO₂ dépasse 1000 ppm sur une longue période. D'ailleurs ce paramètre a souvent été étudié dans les salles de classe [13,14]. La détermination de l'indice de confinement nécessite les valeurs des concentrations en CO₂ ainsi que les heures d'occupation normale de la pièce durant une semaine. Les valeurs des concentrations en CO₂ sont ensuite classées selon trois niveaux à savoir le nombre de valeurs inférieures ou égales à 1000 ppm, comprises entre 1000 et 1700 ppm, et supérieures à 1700 ppm. L'indice est ensuite calculé selon une formule qui prend en compte ces valeurs et est exprimé avec une précision égale à 1. Il est ainsi compris entre 0 (confinement nul) et 5 (confinement extrême) [15], valeur à partir de laquelle des investigations complémentaires doivent être effectuées dans les lieux publics.

Déterminants de la QAI

Quatre déterminants influencent la dynamique de la pollution de l'air à l'intérieur ; ils sont présentés en Figure I- 3. Leur étude est indispensable afin de comprendre les mécanismes qui régissent les phénomènes qui ont lieu en air intérieur. On distingue :

- Les **phénomènes physiques de transport** par l'infiltration d'air et la ventilation ;
Il semble d'ailleurs légitime de penser qu'avec les nouvelles réglementations thermiques de 2005 puis 2012 en matière de réduction des coûts énergétiques, le confinement des polluants ait pu être amplifié de manière significative du fait de l'amélioration des techniques d'isolation du bâti [16,17]. Cela sera le cas, en particulier si la ventilation n'est pas adaptée ou ne fonctionne pas convenablement. Le contrôle de la ventilation, ou plus généralement du renouvellement de l'air, est primordial car cela conditionne à la fois le confort, les risques sanitaires et l'efficacité énergétique du bâtiment.
- **Les émissions de polluants** (en particulier des COVs) dont les sources principales émanent des occupants, de leurs pratiques quotidiennes et des matériaux de construction du bâti et de l'ameublement. Ces émissions constituent un déterminant essentiel de la QAI des bâtiments.
- Les **phénomènes de dépôt ou d'adsorption réversible** sur les **surfaces intérieures** (incluant les phénomènes de diffusion à l'intérieur des matériaux poreux comme le plâtre).
- Les **phénomènes de réactivité chimique** en phase gazeuse et hétérogène.

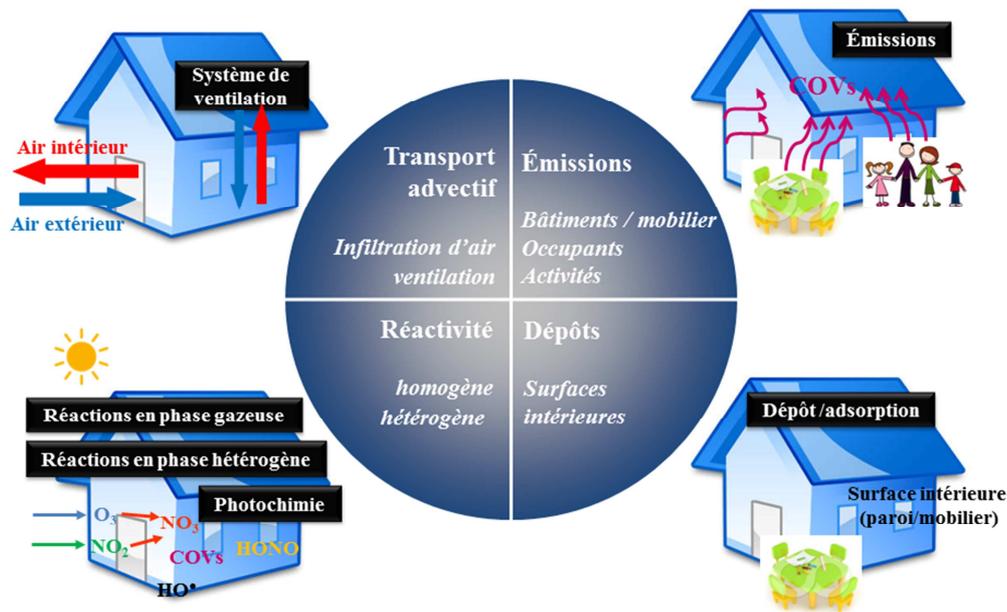


Figure I- 3 Les quatre déterminants de la qualité de l'air intérieur

Parmi les polluants émis ou transportés à l'intérieur des bâtiments, on retrouve des composés présents en phase gazeuse, mais aussi en phase particulaire dans l'air. Notons ici que, la granulométrie des particules détermine directement leur capacité à pénétrer profondément dans le système respiratoire.

I.1.2. Les particules et leurs modes de formation

I.1.2.1. Généralités sur les particules

On définit un aérosol comme un ensemble de particules solides ou liquides en suspension dans l'air. Les particules sont d'origines diverses et leurs différences peuvent s'observer au niveau de leur morphologie, de leur composition chimique et de leur propriétés thermodynamiques [18]. On distingue en effet les aérosols primaires, dont l'introduction dans l'air s'explique par des processus mécaniques ou thermiques, et les aérosols secondaires, dont la formation résulte de la transformation des gaz en particules. Les particules en suspension dans l'atmosphère se présentent sous une grande diversité granulométrique qui peut varier de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres.

Les particules sont communément classées en fonction de leur taille. Ainsi, on définit le plus souvent le diamètre aérodynamique (D_{ae}) qui correspond au diamètre qu'aurait une sphère de masse volumique égale à 1 g.cm^{-3} et de même vitesse de dépôt que la particule considérée ainsi que le même comportement aérodynamique. Les termes PM_{10} , employé pour les particules grossières, et $PM_{2,5}$ pour les particules fines représentent donc l'ensemble des particules dont le D_{ae} respectif est inférieur à 10 et 2,5 μm . Lorsque le diamètre aérodynamique atteint des valeurs inférieures à 0,1 μm , on parle de particules ultrafines [18,19].

I.1.2.2. Mode de formation des particules et seuil de coupure

I.1.2.2.a) Les différents modes de formation des particules

Selon l'Agence de Protection de l'Environnement américaine (US-EPA), la classification des particules en fonction de leurs tailles se caractérise soit par leur mode, qui se base sur le mécanisme de formation et de distribution des particules, soit par le seuil de coupure qui représente une efficacité de piégeage de 50 % des particules d'une taille définie pour un dispositif de prélèvement donné, ou encore par un seuil de coupure qui régit la capacité des particules à pénétrer dans le système respiratoire. Trois modes principaux présentés en Figure I- 4 sont utilisés pour répartir les particules.

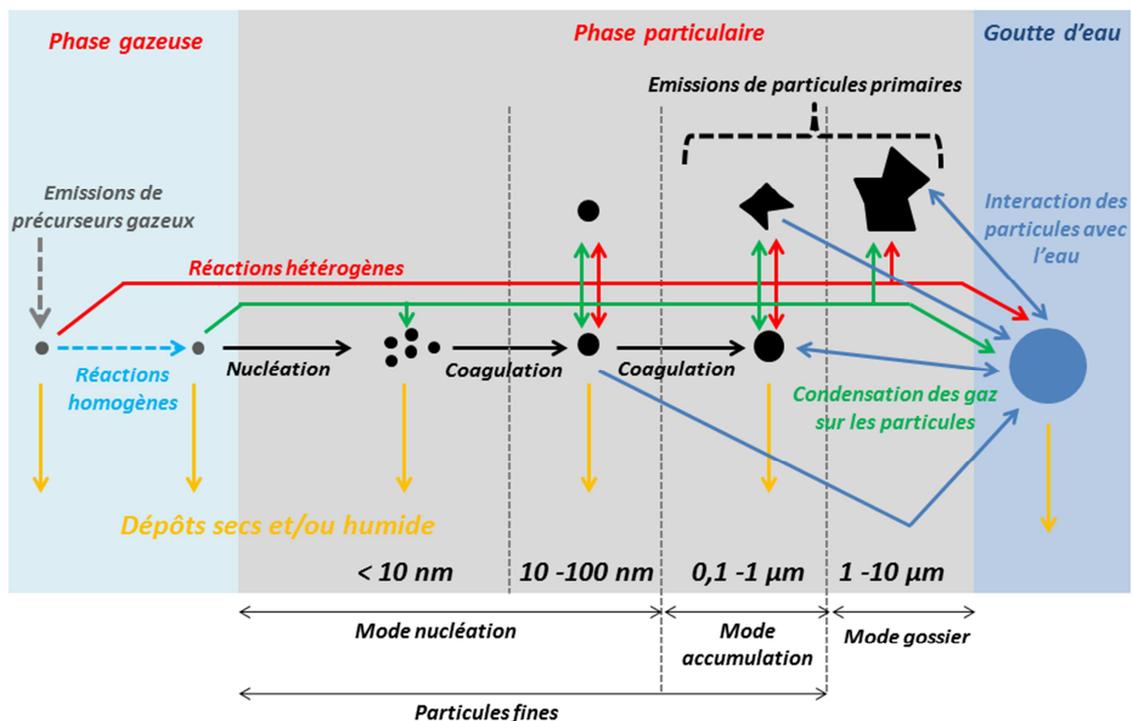


Figure I- 4 Schéma simplifié des processus physico-chimiques de formation et transformation des aérosols (adapté de « Air quality criteria for Particulate Matter », US-EPA (2004) [18] et de la thèse de D-T. Tran (2011) [20])

- Les modes « nucléation » et d'Aitken concernent les particules ultrafines de diamètre respectifs inférieurs à 10 nm et entre 10 et 100 nm. Ces particules grandissent progressivement en se combinant les unes aux autres par coagulation ou par condensation lorsque les pressions de vapeur des gaz sont suffisamment faibles pour se condenser sur une particule existante.
- Le mode « accumulation » observable pour les particules fines dont le diamètre est proche de 0,1 µm et peut atteindre jusqu'à 1-3 µm. Leur granulométrie augmente soit par condensation sur un noyau existant, soit par coagulation de particules issues du mode « nucléation ». Cependant, la vitesse de coagulation ralentit à mesure que la taille des particules impliquées s'accroît.

- Le **mode « grossier » ou « coarse mode »** correspond aux particules de diamètres supérieurs à 1-3 μm . Elles sont le plus souvent le résultat de processus mécaniques affectant des minéraux, la croûte terrestre ou des débris organiques. Ce mode englobe également les sels marins que l'on retrouve sous forme de nitrates (issus de la réaction de l'acide nitrique avec le chlorure de sodium), ou de sulfates (formés par réaction du dioxyde de soufre avec les particules basiques).

Régulièrement, on retrouve également le mode « particules fines » qui regroupe les modes « nucléation », « Aitken » et « accumulation » et se caractérise par l'ensemble des particules de tailles inférieures à 1-3 μm . Les modes de formation, de transformation chimique et d'élimination des particules diffèrent pour les 3 catégories évoquées. En effet, en 1978, Whitby [21] au travers de sa revue sur les aérosols de soufre, insiste sur le caractère essentiel de la distinction entre les particules fines ($D_{ae} < 2 \mu\text{m}$) et les particules grossières ($D_{ae} > 2 \mu\text{m}$) en raison des différences observables dans leurs compositions chimiques respectives. D'après lui, l'origine de la séparation physique entre les particules fines et grossières provient de leur mode de formation, les particules fines étant issues de la condensation ou de la coagulation des aérosols alors que les particules grossières sont issues de processus mécaniques.

I.1.2.2.b) Le seuil de coupure

Une autre définition permet de classer les particules en fonction de leur granulométrie. Celle-ci repose sur le prélèvement d'une fraction granulométrique spécifique *via* un dispositif d'échantillonnage sélectif. Ce dernier se base sur la collection des particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à une valeur fixée. Ces valeurs sont définies par le seuil de coupure de la particule considérée correspondant à 50 % d'efficacité de sa collection. A titre d'exemple, on appelle $\text{PM}_{2,5}$ les particules collectées par un dispositif d'échantillonnage qui collecte 50 % des particules de 2,5 μm et rejette 50 % des particules de 2,5 μm . Cette définition est utilisée fréquemment pour évaluer la fraction en taille des particules dans divers domaines comme la santé ou la répartition des sources.

I.1.2.3. *Composition des particules et sources*

La composition des particules atmosphériques est très hétérogène. Elles contiennent essentiellement des ions inorganiques (sulfates, nitrates, ammonium, etc.), des composés métalliques, du carbone élémentaire, des composés organiques et des éléments de la croûte terrestre. Certaines particules contiennent également de l'eau. La composition de la fraction organique demeure complexe car elle contient des centaines (voire des milliers) d'espèces organiques [18]. Les particules fines sont essentiellement issues de la combustion ou de réactions des gaz en phase homogène qui conduit à la formation de composés possédant de faibles pressions de vapeur saturante. Elles sont formées de métaux, de carbone élémentaire et de carbone organique constitué de composé organiques primaires ou secondaires.

En 2008, Pérez et *al.* ont décrit la composition chimique des particules en milieu urbain en Espagne et ont montré que les éléments traces, le carbone organique, le carbone élémentaire ainsi que les ions sont majoritairement présents dans les particules fines (PM_1 et $PM_{2,5}$) tandis que les éléments de la croûte terrestre sont plus abondants dans les particules grossières [22]. Cette composition varie en fonction du lieu de prélèvement, les sites ruraux étant plus marqués par la présence d'éléments ioniques et minéraux issus de sources naturelles (sels marins, poussières de minéraux, etc.). En revanche, les sites urbains, proches de la circulation routière ou localisés en centre-ville, seront caractérisés par des concentrations plus élevées en carbone [18]. De plus, en 2011 Kudo et *al.* ont rappelé dans leur travaux qu'il existait des variations saisonnières dans la composition des particules ultrafines. En effet, les climats hivernaux et estivaux peuvent avoir un impact sur les phénomènes de volatilisation/condensation en raison des variations de température. De plus, la formation de particules ultrafines est plus importante en été du fait de l'augmentation du nombre de réactions photochimiques [23].

En air intérieur, la composition chimique des particules dépend des sources présentes mais également des sources extérieures, du système de ventilation et du taux d'infiltration dans les pièces [6,24,25]. D'ailleurs, en 2008, Fromme et *al.* [26] estiment que 43 % des $PM_{2,5}$ et 24 % des PM_{10} présentes en air intérieur proviennent de l'air extérieur. De plus, certains processus de formation des aérosols peuvent survenir en présence de COVs et d'espèces réactives comme l'ozone [27]. De même, les activités humaines telles que le tabagisme [28], la cuisson [29] ou encore la combustion (chauffage, bougies, etc.) sont des activités génératrices de particules fines [30]. Il a d'ailleurs été montré que la part de carbone organique est plus importante en air intérieur [26] tandis que la part de carbone élémentaire, essentiellement formée par la combustion de charbon ou de carburants, reste minoritaire [31]. Notons également que quelques études s'intéressent à la remise en suspension des particules induite par le déplacement des occupants en air intérieur [32,33].

1.1.2.4. Impact sur la santé

Les particules sont également classifiées en fonction de leur capacité à pénétrer dans les différents compartiments du système respiratoire car elles sont responsables de nombreuses pathologies (insuffisance respiratoire, problèmes cardiovasculaires, pneumopathie, etc.). Le système respiratoire est une des zones de dépôt préférentielle car les poumons filtrent en moyenne 12 m^3 d'air par jour ; ce qui en fait des organes cibles pour les particules. Notre système respiratoire peut être scindé en trois zones décrites en Figure I- 5 a). Ainsi, on définit les particules inhalables, thoraciques et respirables selon leur seuil de coupure.

- La zone rhino-pharyngienne (nez, gorge et pharynx) arrête les particules dont le diamètre aérodynamique est supérieur à $7\text{ }\mu\text{m}$. Il est à noter qu'une faible part des particules fines peut s'y déposer par impaction ;

- La zone trachéo-bronchique empêche le passage des particules dont le diamètre aérodynamique est compris entre 2,5 et 7 μm . Les particules se déposent par sédimentation ;
- La zone alvéolaire est la zone de dépôt des particules très fines dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 2,5 μm (en général les particules les plus fines atteignent les alvéoles $D_{ac} < 0,5-1\mu\text{m}$).

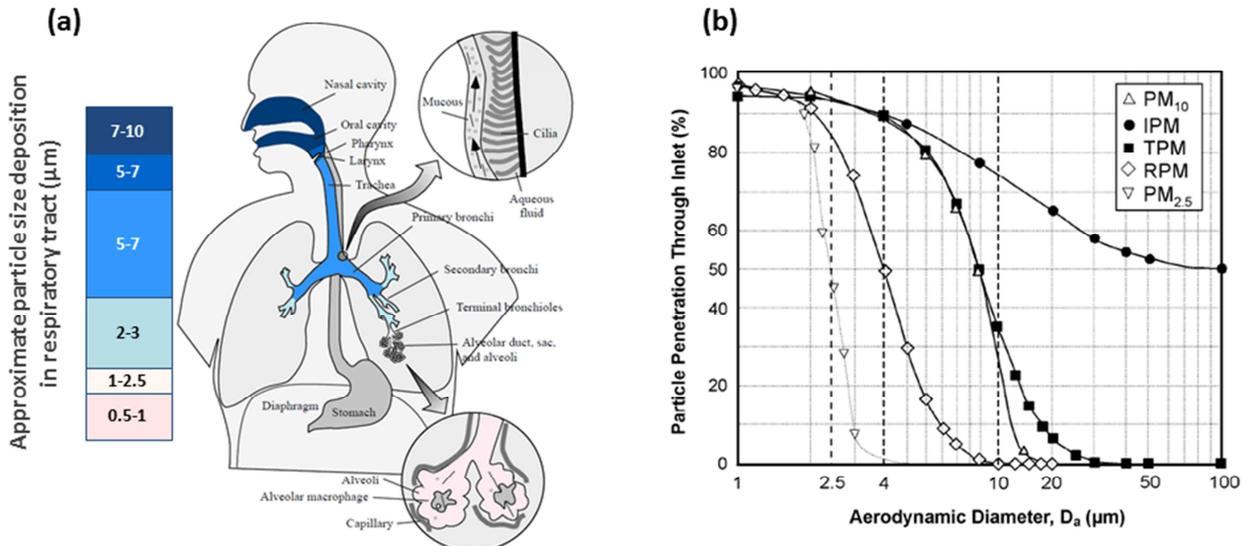


Figure I- 5 Pénétration des particules à l'intérieur du système respiratoire : (a) dépôt des particules en fonction de leur taille et du compartiment du corps humain (adapté de Plumlee et Ziegler [34]), (b) Courbe de pénétration des particules idéales pour les particules inhalables (IPM), thoraciques (TPM), respirables (RPM), pour des dispositifs de prélèvement de type $PM_{2,5}$ et les PM_{10} (US-EPA, 2004 [18])

En Figure I- 5 b), sont représentées les courbes qui définissent les fractions inhalables (IPM), thoraciques (TPM) et respirables (RPM) décrites par l'US-EPA en 2004. Ainsi, on peut remarquer que la zone alvéolaire rejette 100 % des particules de diamètres égal à 10 μm , 50 % des particules de diamètres égal à 4 μm et seulement 10 % des particules de diamètres égal à 2 μm . De la même manière, un préleveur de particules possédant un seuil de coupure à 2,5 μm rejette 94 % des particules de diamètres égal à 3 μm , 50 % des particules de diamètres égal à 2,5 μm et environ 15 % des particules de diamètres égal à 2 μm .

Ainsi, la capacité des particules à pénétrer profondément dans les poumons est d'autant plus importante que leurs granulométrie est petite. En outre de par sa composition chimique, la particule peut exercer une double action sur la santé avec non seulement son comportement physique mais aussi par sa capacité à véhiculer des substances nocives. Ainsi, selon leur degré de toxicité et leurs propriétés physico-chimiques, les polluants peuvent contaminer le corps humain directement à proximité de la zone du dépôt de la particule ou ailleurs en franchissant la barrière air/sang.

I.1.3. Les Composés Organiques Volatiles (COVs) dans l'atmosphère

I.1.3.1. Définition et propriétés

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'US-EPA, un COV est un composé organique formé de carbone (à l'exclusion du CO, du CO₂, 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 (CH₄) 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⁻³) et du fait qu'il soit non toxique et peu réactif [35,36]. 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. Le décret n° 2006-623 du 29 mai 2006 précise que les COVs regroupent tous les composés organiques dont le point d'ébullition est inférieur ou égal à 250°C à la pression atmosphérique à savoir 101,3 kPa. D'ailleurs en se basant sur la classification adoptée par l'OMS en 1989 [37], on distingue les composés organiques très volatils, les composés organiques volatils et les composés organiques semi-volatils (cf. Tableau I- 1).

Tableau I- 1 Classification des Composés organiques selon leur température d'ébullition (d'après OMS, 1989 [37])

	Description	Abréviation anglaise	Gamme de point d'ébullition
Catégorie 1	Composés organiques très volatils	VVOC	T _{eb} < 50-100 °C
Catégorie 2	Composés organiques volatils	VOC	50-100 °C < T _{eb} < 240-260 °C
Catégorie 3	Composés organiques semi-volatils	SVOC	240-260 °C < T _{eb} < 380-400 °C
Catégorie 4	Composés organiques associés à des particules	POM	380 °C < T _{eb}

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 importants rencontrés en air intérieur [38]. 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.

Lors de ce travail, 52 molécules ont été choisies parmi ces différentes familles et leurs structures sont présentées en Annexe I-1.

1.1.3.2. 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.1.3.2.a) 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 [39,40]. 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 [41], on y retrouve l'ensemble des familles de COVs :

- 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.
- Emissions liées au **trafic et au transport** : 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.
- 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 nationales en 2012 d'après le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique).

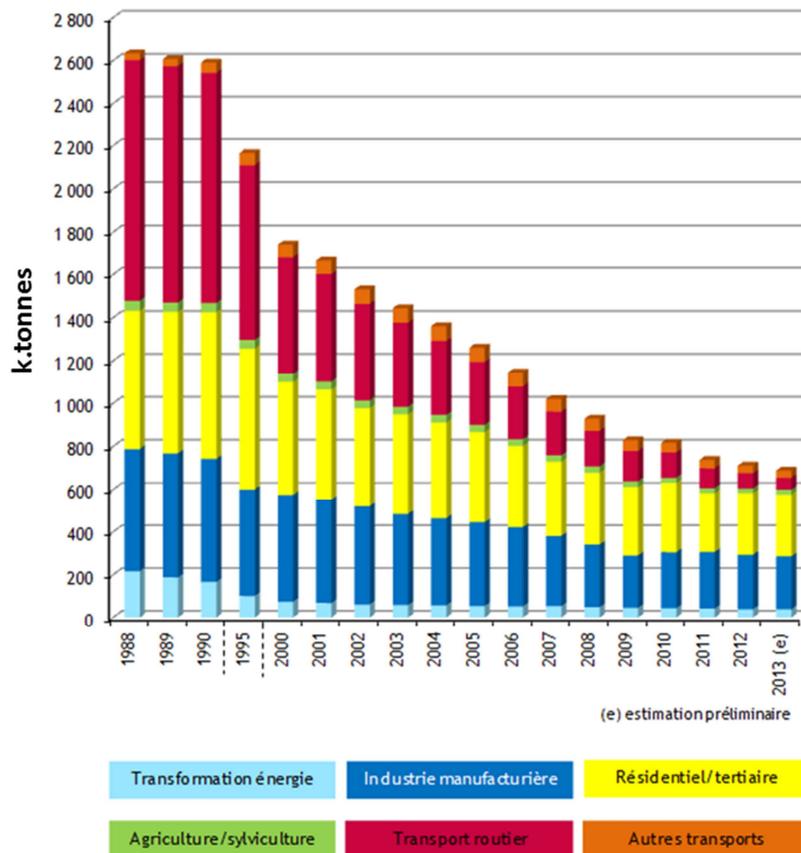


Figure I- 6 Emissions atmosphériques en COVNM par secteur en France métropolitaine (données CITEPA avril 2014)

La Figure I- 6 présente les données fournies par le CITEPA en 2014 concernant l'évolution des émissions en COVNM en France. On constate qu'entre 1988 et 2012 on assiste à une baisse de près de 73 % des émissions en COVNM. De plus, la répartition des émissions a été fortement modifiée puisque le secteur des transports routiers, responsable de 40 % des émissions dans les années 90, ne représente aujourd'hui qu'environ 10 % des émissions. Les émissions industrielles, bien que toujours importantes ont également diminué de 56 % en 25 ans. En 2012, un des secteurs prépondérant reste le résidentiel/tertiaire avec 40 % des émissions totales de COVNM. Cela est à corréliser avec l'évolution des pratiques quotidiennes qui s'ajoutent à la combustion de bois pour le chauffage domestique.

I.1.3.2.b) 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 [42].

Le schéma de la Figure I- 7 présente les sources récurrentes rencontrées en air intérieur dans les logements, les écoles, ou les bureaux.

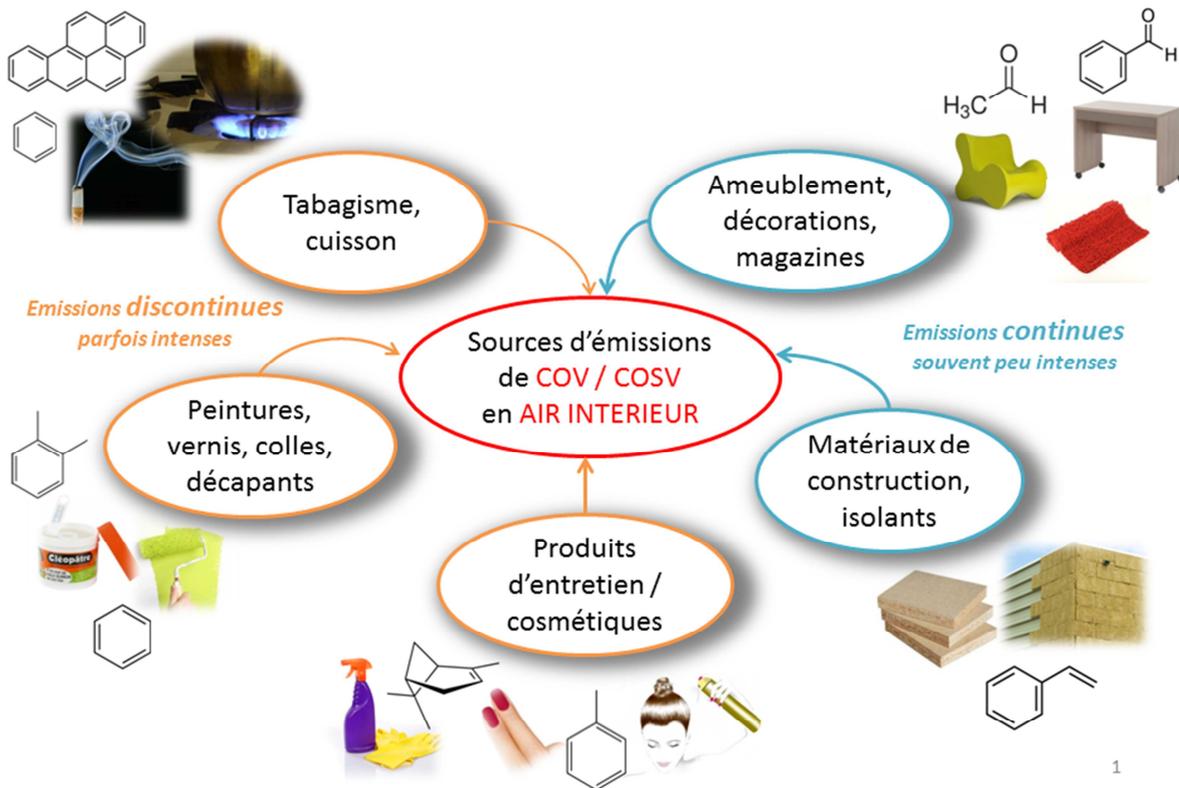


Figure I- 7 Les sources émettrices de COVs en air intérieur

Contribution de l'air extérieur

Que ce soit dans des logements privés, dans des écoles ou des bureaux, nombreuses sont les études qui tentent d'évaluer l'influence de l'air extérieur sur la contamination des espaces clos. L'impact de l'air extérieur est fonction de la durée de vie du polluant mais également du taux de renouvellement de l'air de la pièce. Par ailleurs l'OQAI, lors de sa campagne de mesure effectuée dans les logements entre 2003 et 2005, a montré que les logements avec un garage attenant étaient généralement plus exposés [43]. De plus, une étude en 2008 a montré qu'environ 20 à 40 % des concentrations intérieures en BTEX et en méthyl t-butyl éther étaient exclusivement dues à la présence du garage. Ces composés sont en effet associés à des émissions d'essence [44]. Il est également à noter que les concentrations en COVs varient en fonction des saisons [12,44].

Les émissions continues en air intérieur

Les sources continues sont les matériaux de construction, l'ameublement et la décoration, ainsi que les émissions dues au métabolisme végétal et animal. Le Tableau I- 2 ci-dessous constitue une liste non exhaustive des types de matériaux et des polluants émis associés. Ces sources émettent des COVs en faibles concentrations et varient lentement au cours du temps.

Conscients des effets de certains polluants dans l'air, les pouvoirs publics ont fait entrer en vigueur le 1^{er} janvier 2012 une norme sur les produits de construction et de décoration. Ces derniers doivent désormais être munis d'une étiquette qui indique leur niveau d'émission en COVs. Les produits concernés par cette nouvelle réglementation sont les produits de construction ou de revêtements de parois amenés à être utilisés à l'intérieur des locaux comme les cloisons, revêtements de sols, isolants, peintures, vernis, colles, adhésifs, etc. A l'image du principe déjà utilisé pour l'électroménager, le niveau d'émission du produit est indiqué par une classe allant de A+ (très faibles émissions) à C (fortes émissions). Cette mesure gouvernementale intègre l'émission de formaldéhyde et l'émission totale de COVs. Neuf autres COVs sont également spécifiquement concernés. Il s'agit de l'acétaldéhyde, du toluène, du tétrachloroéthène, du xylène, du 1.2.4-triméthylbenzène, du 1.4-dichlorobenzène, de l'éthylbenzène, du 2-butoxyéthanol, et du styrène qui ont été mis en évidence par les résultats de l'OQAI dans les logements (Tableau I- 2). En outre, cet étiquetage inclut la mesure des émissions en trichloréthylène et en benzène qui sont cancérigènes et désormais prohibés dans la fabrication des produits de construction et décoration.

Les émissions discontinues en air intérieur

Ces sources, présentées dans le Tableau I- 2, sont pour l'essentiel liées aux pratiques des occupants (cuisine, mode de chauffage du logement ou fumée de tabac, etc.). Toutefois, la source principale de COVs provient de l'utilisation des peintures, des produits d'entretien, des désodorisants ou des produits de beauté. A titre d'exemple, des études menées par Singer et *al.* en 2006 sur 5 produits de nettoyage en chambre d'essai (volume de 50 m³) ont montré que les concentrations en d-limonène atteignaient 1100 µg.m⁻³ après application [45]. De plus, les désodorisants utilisés pour rafraîchir l'air génèrent des concentrations en terpènes variant entre 30 et 160 µg.m⁻³ sur la durée totale d'utilisation.

Bien que ponctuelles, ces sources émettent des polluants primaires. De plus, ces molécules émises dans l'air peuvent intervenir dans des réactions chimiques avec les espèces déjà présentes (oxydantes dans la majorité des cas, comme l'ozone), et générer des produits dits secondaires parfois plus dangereux pour la santé tel que le formaldéhyde [27,46]. Ce point est traité plus en détails au paragraphe I.1.3.6 qui décrit la réactivité chimique en air intérieur.

Ainsi de nombreuses études se sont intéressées à l'ozonolyse des terpènes du fait des concentrations d'ozone présent en air intérieur. Le projet ADOQ (Activités DOMestiques et Qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires) [47,48] a été conduit dans le but d'identifier et de quantifier les COVs et les particules, émis et/ou formés lors de l'emploi de produits ménagers. Les

émissions de 50 produits ont ainsi été évaluées et une partie d'entre eux a ensuite été testée en conditions réelles dans la maison expérimentale MARIA du CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment) afin d'étudier les émissions en COVs primaires, leur réaction avec des espèces oxydantes et la formation de COVs secondaires et d'aérosols.

Tableau I- 2 Inventaire des sources intérieures et des polluants associés (d'après les données de l'OQAI, [39,40,45,49–51])

famille	Polluants	Sources d'émissions
Autres polluants	<i>vapeur d'eau, CO₂</i>	Respiration, transpiration, évaporation
Aldéhydes	<i>formaldéhyde</i>	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
	<i>acétaldéhyde</i>	Fumée de tabac, panneaux de bois brut et de particules, isolants, photocopieurs
	<i>Acroléine</i>	Gaz d'échappement automobile, fumée de tabac, combustion et chauffage des graisses animales et végétales
	<i>benzaldéhyde</i>	Peintures à phase solvant, les photocopieurs
	<i>pentanal</i>	Emissions des livres et magazines neufs, peintures à phase solvant, panneaux de particules
	<i>hexanal</i>	Panneaux de particules, émissions des livres et magazines neufs, peintures à phase solvant, produit de traitement du bois (phase aqueuse), panneaux de bois brut
Hydrocarbures aromatiques	<i>benzène</i>	Carburants, tabagisme, produits de bricolage, ameublement, produits de construction et de décoration
	<i>toluène</i>	Peintures, vernis, colles, encres, moquettes, tapis, calfatage siliconé, vapeurs d'essence, imprimante, certains revêtements de sol
	<i>éthylbenzène</i>	Carburants, cires
	<i>styrène</i>	tabagisme, certains revêtements de sol
	<i>xylènes</i>	Peintures, vernis, colles, insecticides, détergents, tabagisme
	<i>1,2,4-TMB</i>	Solvant pétrolier, carburants, goudrons, vernis
Terpènes	<i>d-limonène</i>	Tous les produits d'entretien pour la maison contenant des parfums, mais également dans les cosmétiques, les bougies parfumées, les désodorisants d'intérieurs, les lessives, ou encore les jouets parfumés, plantes
	<i>alpha-pinène</i>	Désodorisant, parfum d'intérieur, produit d'entretien
	<i>isoprène</i>	plantes, occupants
Monoaromatique halogéné	<i>1,4-dichlorobenzène</i>	Anti-mite, désodorisant
Alcènes halogénés	<i>tetrachloroéthène</i>	Nettoyage à sec, moquettes, tapis
	<i>trichloroéthène</i>	Peintures, vernis, colles, dégraissant métaux
Alcane	<i>undécane</i>	White-spirit, colles pour sol, cires, vernis à bois, nettoyeurs sol

1.1.3.3. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur

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

Tableau I- 3 Concentrations en COVs dans des logements et écoles (en $\mu\text{g.m}^{-3}$) issues d'études européennes. Le terme LOQ désigne la limite de quantification.

	OQAI, 2007 [43]	AIRMEX - Geiss et al.[52]	
Caractéristiques	541 logements	103 logements privés	Entre 128 et 188 bâtiments publics et écoles dans 11 villes européennes
	2003-2005	2003-2008	2003-2008
Intérieur			
Composés	Médiane (min-max) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Moyenne (min-max) ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	
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)	16,4 (1,2-159,6)
Acétone	-	11,6 (10,4-165,1)	5,7 (1,4-336,8)
benzène	2,1 (1,9-2,2)	2,8 (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)
n-hexane	-	2,5 (0,2-78,4)	3,0 (0,3-33,3)
n-heptane	-	1,2 (0,2-8,9)	1,0 (0,2-9,7)
n-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)	-	-
toluène	12,2 (11,4-13,7)	11,7 (1,3-160,6)	12,6 (1,0-103,8)
trichloroéthène	1,0 (<LOQ-1,1)	-	-
1,2,4-TMB	4,1 (3,7-4,4)	2,7 (0,3-58,9)	3,3 (0,2-44,3)
m,p-xylène	5,6 (5,1-6,0)	3,8 (0,5-28,1)	6,2 (0,7-75,1)
o-xylène	2,3 (2,1-2,5)	1,8 (0,2-20,5)	2,2 (0,2-22,2)
2-butoxyéthanol	1,6 (<LOQ-1,8)	0,6 (0-11)	4,5 (0-136,5)
alpha-pinène	-	14,5 (0,2-214,1)	3,2 (0-47,3)
d-limonène	-	29,2 (0-492,9)	9,4 (0-175,7)
Extérieur			
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)	
n-hexane	-	1,6 (0,3-6,0)	
n-heptane	-	0,4 (0-0,7)	
n-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)	
m,p-xylène	2,4 (2,3-2,7)	5,7 (0,5-36,5)	
o-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)	

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.

1.1.3.4. 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 [11]. 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 $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 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. Dans le but de protéger les usagers des Etablissements Recevant du Public (ERP), les décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 et n° 2012-14 du 5 janvier 2012 définissent des valeurs limites pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène qui devaient entrer en vigueur au plus tard le 1^{er} janvier 2015 pour les établissements d'accueil collectif d'enfants de moins de six ans et les écoles maternelles, en 2018 pour les écoles élémentaires, en 2020 pour les établissements de loisirs et du secondaire et en 2023 pour le reste des ERP. La valeur annuelle réglementaire tolérée pour le benzène est de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ depuis le 1^{er} janvier 2013 et devait être fixée à $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à partir de 2016. Pour le formaldéhyde, la valeur était fixée à $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour janvier 2015 et devait diminuer à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en 2023. Mais l'ensemble a été reporté à 2018 (communiqué de presse, 24 septembre 2014) et remplacé par un guide de bonnes pratiques mis en place par le MEDDE.

1.1.3.5. 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 $\text{HO}\cdot$ et $\text{NO}_3\cdot$ (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 d' O_3 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 ($h\nu$, $\lambda < 430$ nm), le dioxyde d'azote NO_2 se photodissocie en monoxyde d'azote NO et en oxygène O à l'état fondamental :



Dans la troposphère, l'ozone O_3 est naturellement présent mais la formation de l'ozone photochimique est due à la recombinaison d'un atome d'oxygène $\text{O}(^3\text{P})$, formé par la réaction précédente, avec une molécule de dioxygène, en présence d'une 3^{ème} 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_2 et O_3 :



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 HO^\bullet , dégrade les COVs et conduit à la formation d'intermédiaires réactionnels de type peroxy ROO^\bullet . L'oxydation troposphérique est initiée par les radicaux HO^\bullet le jour et NO_3^\bullet la nuit et conduit aux radicaux peroxy selon (I-4) et (I-5) :



Les radicaux peroxy formés réagissent ensuite avec NO pour le convertir en NO_2 selon (I-6) :



Cette conversion est très efficace en milieu pollué du fait des concentrations élevées en NO_x et en RO_2^\bullet . 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.

1.1.3.6. 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 [27].

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- 8 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 [27], l'ozone manquant ayant réagi avec les espèces chimiques présentes (COVs insaturés, NO_2 , etc.).

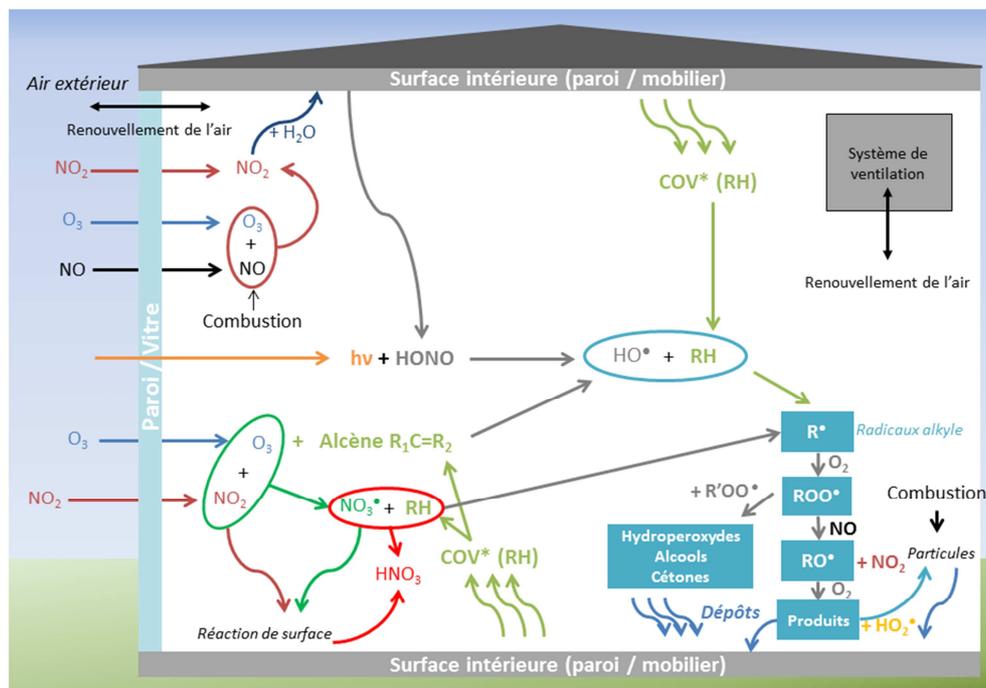


Figure I- 8 Réactivité chimique en air intérieur (d'après Weschler et Shield, 1997 [27])

Parmi les réactions en phase homogène, comme le montre le schéma, l'ozone réagit avec les hydrocarbures insaturés (alcènes, terpènes). La réaction de l'ozone avec les terpènes est probablement une des plus étudiées. En 2006, Singer et al. [46] ont étudié les émissions issues d'un certain nombre de

produits d'entretien dont la composition consistait en majorité en un mélange d-limonène et de 2-butoxyethanol. Leur étude a révélé que le limonène et d'autres dérivés terpéniques pouvaient atteindre des concentrations considérables de l'ordre du mg.m^{-3} et persistaient à des niveaux de concentration de l'ordre du $\mu\text{g.m}^{-3}$ plusieurs heures après utilisation. Ces terpènes peuvent ensuite réagir avec l'ozone de l'air en phase gazeuse et générer une large gamme d'espèces organiques oxygénées comme les aldéhydes, les cétones, des espèces dicarboxylées, des produits organiques nitrés et des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) de petites tailles. A titre d'exemple, il a été montré que le d-limonène réagissait avec l'ozone de l'air pour former des espèces carbonylées (aldéhydes et cétones) dont le rendement total de la réaction s'élève à 5,1 %. De même, le géraniol forme 92 % d'espèces carbonylées dont 31 % de glycolaldéhyde par réaction avec l'ozone [53].

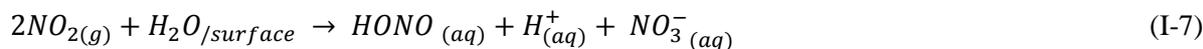
Les réactions en phase gazeuse initiées par l'intervention de l'ozone sont également les sources de deux oxydants majeurs de l'air intérieur : les radicaux hydroxyles HO^\bullet et nitrate NO_3^\bullet . D'ailleurs Weschler et Shields [54] ont émis l'hypothèse que la réaction entre l'ozone et les alcènes était la source de production majeure de HO^\bullet en air intérieur et ont pu montrer que les rendements de production de radicaux hydroxyle sont supérieurs à 80 % pour la réaction entre l'ozone (avec une concentration de 20 ppb en O_3) et la plupart des terpènes et entre 40 et 60 % pour les trans-2-butène et cis-2-butène.

Les oxydes d'azote présents en air intérieur proviennent d'une part de l'extérieur, et d'autre part des processus de combustion prenant place en air intérieur. Ces oxydes d'azote réagissent selon les réactions I-1 et I-3 mais la faible quantité de lumière en air intérieur tend à favoriser la réaction de formation du NO_2 (faible efficacité de (I-1)). Ce dernier peut ensuite réagir à nouveau avec l'ozone pour générer le radical nitrate, espèce réactive dont la présence est majoritaire la nuit en air extérieur de par l'absence de rayons solaires qui provoquent sa dégradation photochimique (la photolyse de NO_3^\bullet intervient dans le visible et non dans l'UV). Le radical nitrate réagit avec les COVs (RH) de la même manière que le radical hydroxyle pour conduire à la formation d'un radical alkyl R^\bullet et d'acide nitrique par abstraction d'un proton. Cette réaction contribue ainsi à la présence d'acide nitrique en air intérieur (voir Figure I- 8).

Dès lors qu'ils possèdent une faible tension de vapeur, les produits formés en phase gazeuse peuvent ensuite, par nucléation, former des Aérosols Organiques Secondaires (AOS) qui contribuent également à la mauvaise QAI comme montré au paragraphe I.1.2 traitant des particules. Ce phénomène est connu pour les réactions impliquant les terpènes avec l'ozone [27,46–48].

En plus de ces réactions en phase gazeuse, l'air intérieur est le siège de nombreuses réactions hétérogènes qui sont d'autant plus importantes que le rapport S/V est plus élevé en air intérieur qu'en air extérieur. Les surfaces d'une pièce sont multiples et peuvent être de natures très différentes. On distingue les surfaces associées à la pièce (tapis, plafonds, murs, mobilier, etc.) des surfaces associées

aux particules en suspension [55]. Notons toutefois que la surface constituée de matériaux divers dans une pièce est bien plus importante que celle mise à disposition par les particules en suspension. Ainsi, à titre d'exemple on peut donner la réaction de formation de HONO selon le schéma suivant :



Selon Spicer et *al.* [56] les réactions hétérogènes impliquant NO₂ peuvent également être une source de monoxyde d'azote NO notamment par réduction de NO₂ à la surface. En revanche, ces réactions sont dépendantes de la nature de la surface. Ainsi, d'après cette étude, environ 15 % du NO₂ déposé sur les surfaces et matériaux de type panneaux de plâtre, dalles de plafond, contreplaqué, briques, tapis et moquettes en polyester, en laine ou en acrylique et panneaux de chêne serait réémis sous forme de NO.

Outre la présence de COVs en air intérieur, majoritairement en phase gazeuse, certains composés chimiques appartenant à la classe des COSVs se partitionnent entre les phases gazeuses et particulaires de l'air de par leur faible pression de vapeur saturante. En air intérieur, les HAPs sont des polluants récurrents dont le risque de cancérogénicité est avéré pour l'homme.

I.1.4. Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

I.1.4.1. Définition et propriétés

Par définition, les HAPs sont des composés formés de deux ou plusieurs noyaux aromatiques. Ils sont générés principalement lors de la pyrolyse ou de la combustion incomplète de matières organiques [5]. Du fait de leur pression de vapeur saturante comprise entre 10 et 10⁻¹⁰ Pa, de nombreux HAPs présents dans l'atmosphère sont présents à la fois sous formes gazeuse et particulaire [5]. L'étude de leur répartition entre les différents compartiments de l'air a montré que les HAPs de faible masse moléculaire (MW ≤ 202 g mol⁻¹) se retrouvent préférentiellement dans la phase gazeuse alors que les HAPs les plus lourds (MW ≥ 202 g mol⁻¹) ont tendance à s'associer aux particules [57–59]. Par ailleurs, ces molécules appartiennent à la famille des COSVs. Les HAPs sont des molécules apolaires, stables et peu volatiles. Leurs propriétés d'hydrophobicité et de persistance expliquent la tendance des HAPs à s'accumuler dans les différents compartiments de l'environnement (sol, matière en suspension, aliments, etc.).

Plus d'une centaine de HAPs [60] sont référencés actuellement et sont considérés comme des Polluants Organiques Persistants (POPs) car ils se caractérisent par les propriétés suivantes [61,62]:

- **Persistance dans l'environnement** : les molécules sont résistantes aux dégradations biologiques naturelles.

- **Bioaccumulation** : les molécules s'accumulent dans les tissus vivants du fait de leur faible solubilité dans l'eau et de leur forte solubilité dans les lipides. De manière générale, le caractère lipophile est d'autant plus grand que la masse molaire du composé est élevée.
- **Toxicité** : la substance présente un ou plusieurs impacts prouvés sur la santé humaine.
- **Transport longue distance** : aptitude d'une substance à se déplacer sur de longues distances et loin de son lieu d'émission.

Parmi ces HAPs, 16 d'entre eux (structures en Annexe I-2) sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'US-EPA. Ces HAPs et leurs propriétés sont listés dans le Tableau I- 4.

Tableau I- 4 Liste des 16 HAPs prioritaires selon l'US-EPA (d'après fiches toxicologiques et rapport d'études n°66244-DESP-R01 (2005), Inéris, et la thèse de B. Temime [63])

16 HAPs US-EPA	Nombre de cycles aromatiques	n° CAS	MW (g/mol)	Coefficient de partage octanol-eau log K_{ow}	$T_{éb}$ (°C)	P_{vap} à 20 °C (Pa)
<i>Naphtalène</i>	2	91-20-3	128,2	3,3	217,9	7,2
<i>Acénaphylène</i>	3	208-96-8	152,2	4,07	270	-
<i>Acénaphène</i>	3	83-32-9	154,2	3,98	278	<0,5 Pa
<i>Fluorène</i>	3	86-73-7	166,2	6,58	295	0,04
<i>Phénanthrène</i>	3	85-01-8	178,2	4,45	340	0,091
<i>Anthracène</i>	3	120-12-7	178,2	4,45	341	$3,6 \cdot 10^{-4}$ -0,11 à 25 °C
<i>Fluoranthène</i>	4	206-44-0	202,3	4,9	375-384	$8 \cdot 10^{-4}$
<i>Pyrène</i>	4	129-00-0	202,3	4,88	404	0,012-0,6
<i>Benzo[a]anthracène</i>	4	56-55-3	228,3	5,61	436	-
<i>Chrysène</i>	4	218-01-9	228,3	5,16	448	$8,4 \cdot 10^{-5}$ à 25 °C
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	5	205-99-2	252,3	6,04	481	$6,7 \cdot 10^{-5}$
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	5	207-08-9	252,3	6,06	480	$1,3 \cdot 10^{-8}$ - $0,7 \cdot 10^{-4}$
<i>Benzo[a]pyrène</i>	5	50-32-8	252,3	6,06	475	$7,3 \cdot 10^{-7}$ à 25 °C
<i>Dibenzo[a,h]anthracène</i>	5	53-70-3	278,3	6,84	524	$1,3 \cdot 10^{-8}$
<i>Benzo[g,h,i]pérylène</i>	6	191-24-2	276,3	6,5	550	$1,4 \cdot 10^{-8}$
<i>Indeno[1,2,3-cd]pyrène</i>	6	193-39-5	276,3	6,58	533	$1,3 \cdot 10^{-8}$

1.1.4.2. Interaction gaz-particules : phénomènes de sorption

Les HAPs, de par leur hydrophobicité et leur faible volatilité, ont tendance à s'adsorber sur les matrices solides, en particulier les matrices organiques. Les phénomènes responsables de la partition entre gaz et particules sont pour l'essentiel des phénomènes d'adsorption et d'absorption des HAPs. Par définition, la sorption d'un corps intervient lorsque des molécules gazeuses s'associent avec tout corps à l'état condensé lorsque les niveaux de concentrations sont largement inférieurs aux pressions de vapeur saturante [63]. L'adsorption désigne un phénomène de surface par lequel une molécule gazeuse ou liquide se fixe sur une surface solide. Ce phénomène repose donc sur la propriété des surfaces à fixer des molécules de manière réversible. L'adsorption met en jeu des interactions intermoléculaires de type

Van der Waals ou de type acide/base de Lewis [55,64] ; elles sont par conséquent de faible intensité, réversibles et ne modifient pas la structure moléculaire des composés. En revanche, l'absorption est un processus de transfert de masse d'un composé qui consiste en l'incorporation d'un composé d'une phase vers une autre, par exemple la pénétration de molécules de gaz dans une phase liquide.

Les HAPs sont caractérisés par leur faible solubilité dans l'eau et leur coefficient de partition octanol-eau, K_{ow} élevé. Ainsi, le support préférentiel de sorption pour ces derniers est la particule de l'air, constituée pour l'essentiel de matière carbonée (élémentaire et organique). La fraction de la particule composée de carbone élémentaire est solide et va ainsi interagir avec les HAPs de la phase gazeuse par des mécanismes d'adsorption. Or, la fraction de carbone organique à l'interface gaz-particule forme une « couche visqueuse » qui recouvre le carbone élémentaire de la particule de manière partielle ou totale [63]. Il a ainsi été envisagé que cette fraction organique possède des propriétés semblables à celle d'un liquide relativement visqueux [65] où des mécanismes d'absorption avec les HAPs pourraient intervenir.

1.1.4.3. Les sources de HAPs

Bien que l'essentiel des HAPs soit d'origine anthropique, une faible proportion de ces molécules est d'origine biogénique [5,66]. Le secteur d'émission majoritaire des HAPs est le secteur tertiaire/résidentiel comme le montre la Figure I- 9 fournie par le CITEPA [41]. Ce secteur représente en effet 63,3 % des émissions totales en 2012. Elles sont principalement dues aux rejets atmosphériques liés au chauffage domestique par combustion de la biomasse (bois, charbon). On constate toutefois que les émissions tendent à diminuer depuis 1990 (baisse de 51 %).

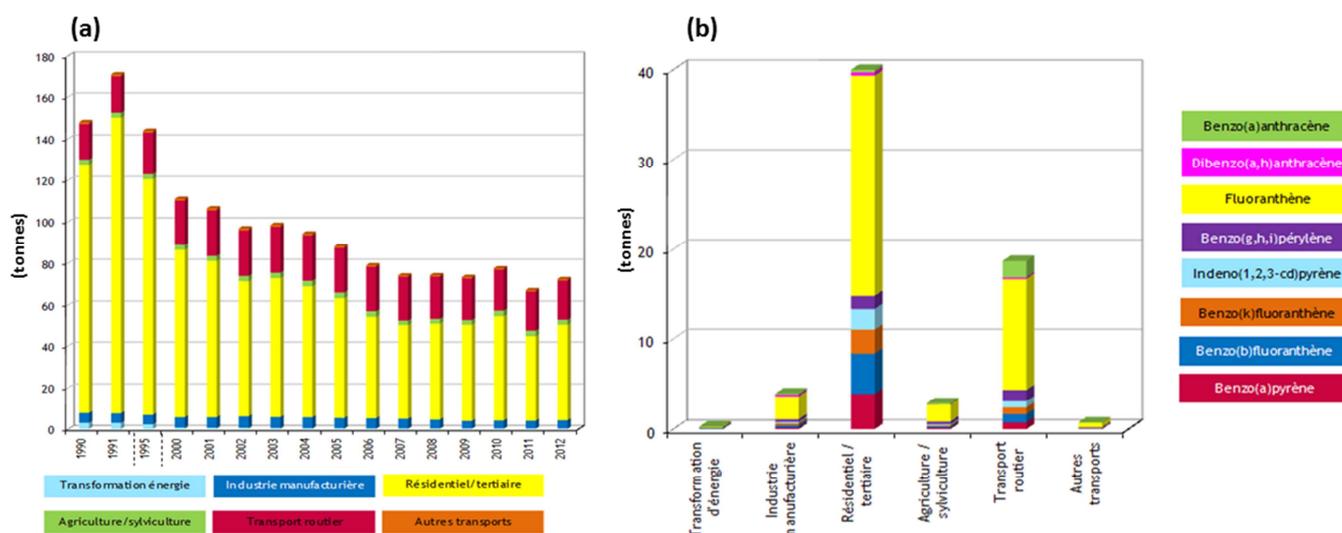


Figure I- 9 Emissions atmosphériques des 8 HAPs réglementés : (a) Evolution des émissions entre 1990 et 2013 ; (b) Répartition des émissions de chaque HAP par secteurs (données CITEPA avril 2014)

Les émissions qui arrivent en 2^{ème} position sont dues au transport routier avec 25,8 % des émissions ; ce qui est dû pour l'essentiel aux émissions diesel qui rejettent notamment du Phénanthrène, du Pyrène et du Fluoranthène [67]. Par ailleurs, en 2012 le CITEPA a mis en évidence que le fluoranthène est le composé majoritaire dans les émissions avec 57,8% des émissions totales provenant des secteurs tertiaire et transport. Les émissions du secteur industriel ne représentent que 5,5 % des émissions ce qui s'explique en partie par les nombreuses réglementations qui limitent les rejets pour la production d'aluminium, la sidérurgie, l'incinération de déchets ménagers et industriels, les cimenteries, les industries pétrochimiques, du bitume et des goudrons, etc [60]. En revanche, les tendances peuvent varier fortement à l'échelle locale. A titre d'exemple, la fumée de cigarette peut représenter la source majeure de HAPs. Les sources naturelles quant à elles, restent ponctuelles et sont en partie associées aux feux de forêt ou aux éruptions volcaniques [5,60].

En air intérieur, de la même manière que pour les COVs, une grande partie des HAPs en suspension peut être liée au transport depuis l'extérieur [68]. On référence également d'autres sources de HAPs comme les différents moyens de chauffage domestiques avec en particulier les foyers ouverts, la cuisine [69], et d'autres pratiques comme le tabagisme [68,70–72], la combustion de bâtons d'encens ou de bougies [73,74]. A titre d'exemple, Pey et *al.* [71] ont montré que l'interdiction de fumer dans les lieux publics a entraîné une diminution de la concentration en benzo[a]pyrène de 90 %, la concentration ayant chuté de 1 ng.m⁻³ à 0,1 ng.m⁻³ après sa mise en application dans une cafétéria, tandis que la concentration en chrysène a diminué de 83 %. De la même manière, en 2011, Orecchio [73] a mis en évidence que la combustion de bougies décoratives provoquait des émissions de HAPs responsables de concentrations en benzo[a]pyrène variant entre 0,1 et 7,5 ng.m⁻³. Les concentrations obtenues en HAPs totaux variant de 7 ng.m⁻³ pour la bougie insecticide (citronnelle) à 267 ng.m⁻³ pour une bougie parfumée.

1.1.4.4. Niveaux de concentration en air intérieur et extérieur

De nombreuses études effectuées à l'échelle internationale ont reporté des concentrations en HAPs associés aux particules de l'ordre de la dizaine de pg.m⁻³ à plusieurs ng.m⁻³ [75]. De plus, on peut observer en air extérieur des variations de concentrations dans le temps et l'espace notamment :

- **Echelle saisonnière** : les niveaux de concentration les plus élevés sont observés en période hivernale. En effet, les rejets du chauffage domestique provoquent l'augmentation des émissions en HAPs. Cela est à corréler avec la diminution de l'ensoleillement qui induit une augmentation de leur durée de vie dans l'atmosphère [76–78].
- **Echelle spatiale** : les concentrations en HAPs peuvent varier de manière significative en fonction de la distance entre la source d'émission et la zone de mesure. Ainsi les milieux ruraux sont en général moins pollués que les sites de type trafic en zone urbaine [79–81].

Le Tableau I- 5 répertorie deux études ciblées [70,80] portant sur l'analyse des HAPs en air intérieur et extérieur. Ce tableau, qui ne se veut pas exhaustif, rassemble notamment les valeurs relevées en air intérieur et extérieur dans l'étude de Delgado-Saborit et *al.* [80] réalisée en Angleterre dans 81 logements (non-fumeurs) privés, 30 bureaux, 11 « pubs », 7 restaurants, 2 librairies et 2 musées. Les valeurs mesurées en air extérieur sont obtenues en moyennant les concentrations déterminées dans 44 sites trafic, 26 rues (considérées comme représentatives des concentrations moyennes « background »), 12 rues piétonnes et 8 parcs. On peut constater que pour des lieux qui ne sont pas caractérisés par des sources d'émission spécifiques, de type logement ou bureaux non-fumeur, les concentrations en HAPs totaux en air intérieur varient de 0,03 à 25 ng.m⁻³ et les moyennes géométriques sont proches de 1,5 ng.m⁻³. On constate que les moyennes respectives relevées dans les bars et les restaurants sont de 12 et 6,9 ng.m⁻³. Pour les HAPs pris individuellement, les concentrations moyennes sont de l'ordre de 0,1 à 1 ng.m⁻³. Les valeurs mesurées en air extérieur sont significativement plus importantes et varient le plus souvent entre 1,3 et 414 ng.m⁻³ selon le site.

La 2^{ème} étude, menée par Castro et *al.* [70] compare les concentrations obtenues en air intérieur entre un appartement fumeur et non-fumeur (voir Tableau I- 5). On remarque que, quel que soit le HAP considéré, le milieu fumeur est toujours plus pollué que le site non-fumeur. D'ailleurs les concentrations moyennes en HAPs totaux varient du simple au double passant de 7,1 ng.m⁻³ en milieu non-fumeur à 16,6 ng.m⁻³. En milieu fumeur, les HAPs majoritaires sont le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène et le benzo[g,h,i]pérylène.

Tableau I- 5 Valeurs de concentrations moyennes, minimales et maximales (en ng.m⁻³) en HAPs rapportées dans la littérature en air intérieur et extérieur

Reference	Delgado-Saborit et al. (2011) ^a [80]						Castro et al. (2011) ^b [70]	
Pays	Angleterre						Portugal	
Lieu prélèvement	81 logements	30 bureaux	11 pubs	7 restaurants	2 bibliothèques + 2 musées	Extérieur (90 sites)	Appartement fumeur	Appartement Non-fumeur
Saison	Mai 2005- Mai 2007	Mai 2005- Mai 2007	Été 2006 et Hiver 2006	Été 2006 et Hiver 2006	Été 2006 et Hiver 2006	Été 2006 et Hiver 2006	Hiver 2009	Hiver 2009
Phase piégée	Particulaire (PM ₁₀)						Particulaire (PM _{2,5})	
Acénaphthylène	0,12 (nd-1,33)	0,08 (nd-0,49)	1,46 (nd-7,63)	0,65 (0,25-4,64)	0,74 (0,2-2,02)	0,6 (nd -7,66)	0,216 (nd-0,756)	n.d
Acénaphthène	0,09 (nd-12,4)	0,25 (nd-1,98)	0,41 (0,21-1,72)	0,85 (0,01-2,19)	0,87 (nd-2,59)	0,37 (0,04-51,5)	0,61 (nd-1,380)	n.d
Fluorène	0,13 (0,01-1,98)	0,04 (0,01-0,09)	0,29 (0,17-0,82)	0,58 (0,05-3,73)	0,02 (0,02-0,02)	0,65 (0,01-121)	0,174 (0,0514-0,548)	0,0393 (0,00976-0,129)
Phénanthrène	0,34 (0,01-6,42)	0,22 (0,01-1,96)	0,6 (0,17-3,23)	0,22 (0,05-0,76)	1,13 (0,23-4,14)	1,01 (0,01-30,7)	0,526 (0,136-1,810)	0,395 (0,132-0,629)
Anthracène	0,05 (nd-0,58)	0,06 (nd-0,51)	0,16 (0,07-0,37)	0,06 (0,02-0,19)	0,29 (0,16-0,51)	0,13 (nd-6,29)	0,239 (0,0153-0,421)	0,432 (0,125-0,762)
Fluoranthène	0,36 (nd-5,94)	0,42 (nd-2,55)	1,78 (0,62-6,64)	0,85 (0,27-1,74)	2,15 (nd-3,77)	2,19 (0,16-40,9)	0,794 (0,127-2,030)	0,321 (0,998-0,623)
Pyrène	0,29 (nd-24,1)	0,27 (nd-2,39)	1,07 (0,23-4,86)	0,48 (0,22-1,08)	0,85 (0,62-1,18)	1,59 (0,05-208)	0,585 (0,278-0,875)	0,285 (0,0893-0,558)
Benzo[a]anthracène	0,06 (nd-2,71)	0,06 (nd-1,13)	0,63 (0,04-6,22)	0,09 (0,02-0,49)	0,04 (0,01-0,41)	0,18 (nd-3,55)	0,345 (0,138-0,575)	0,274 (0,076-0,592)
Chrysène	0,14 (0,01-3,32)	0,16 (nd-1,59)	2,00 (0,33-14,5)	0,47 (0,25-1,24)	0,34 (0,28-0,54)	0,38 (nd-2,64)	0,918 (0,285-2,110)	0,24 (0,0901-0,595)
Benzo[b]fluoranthène	0,18 (nd-4,76)	0,2 (nd-3,75)	0,92 (0,20-5,54)	0,35 (0,15-0,97)	0,12 (0,07-0,34)	0,27 (nd-2,22)	2,81 (0,727-4,280)	1,22 (0,269-3,050)
Benzo[k]fluoranthène	0,11 (0,01-3,40)	0,12 (nd-1,58)	0,82 (0,22-4,71)	0,3 (0,18-0,86)	0,11 (0,06-0,38)	0,24 (nd-2,57)	0,539 (0,121-0,906)	0,246 (0,591-0,636)
Benzo[a]Pyrène	0,09 (nd-2,40)	0,09 (nd-1,25)	0,62 (0,10-4,91)	0,16 (0,04-0,79)	0,05 (0,02-0,25)	0,19 (nd-2,52)	1,33 (0,446-2,108)	0,573 (0,131-1,510)
Dibenzo[a,h]anthracène	0,03 (nd-0,38)	0,03 (nd-0,27)	0,16 (0,01-1,51)	0,05 (0,01-0,17)	nd	0,08 (nd-12,5)	4,27 (0,168-7,500)	2,11 (0,550-5,310)
Benzo[g,h,i]pérylène	0,15 (0,01-2,06)	0,15 (nd-0,83)	0,64 (0,14-4,17)	0,3 (0,21-0,68)	0,09 (0,04-0,38)	0,37 (0,02-8,45)	1,6 (0,270-2,680)	0,769 (0,198-1,770)
Indéno(1,2,3)pyrène	0,11 (nd-1,87)	0,1 (0,01-0,77)	0,35 (0,09-2,10)	0,19 (0,08-0,51)	0,09 (0,03-0,23)	0,23 (0,01-53,6)	1,32 (0,270-2,100)	0,574 (0,119-1,540)
ΣHAPs	1,37 (nd-25)	1,5 (0,03-17)	12 (3,1-63)	6,9 (4,3-15)	7,9 (2,2-12)	10 (1,3-414)	16,6 (5,5-26,5)	7,1 (1,87-17,0)

^aMoyenne géométrique + (min-max)

nd : non détecté

^bMoyenne arithmétique + (min-max)

1.1.4.5. Réglementation relative aux émissions de HAPs et leur toxicité

Les premières réglementations en termes de contrôle des émissions des HAPs ont été amorcées au début des années 90 avec la Convention de Genève sur la pollution atmosphérique et le protocole d'Aarhus sur les polluants organiques persistants adopté en 1998.

En outre l'UE a mis en place la directive n° 2004/107/CE relative à l'arsenic, le cadmium, le mercure, le nickel et les HAPs dans l'air ambiant. Cette dernière visait à faire entrer en vigueur à l'horizon 2012, une valeur cible annuelle de 1 ng.m^{-3} du contenu total des PM_{10} pour les concentrations du benzo[a]pyrène, utilisé comme traceur du risque cancérigène des HAPs.

Concernant les émissions industrielles, l'arrêté du 2 février 1998 modifié impose des valeurs limites pour 8 HAPs à savoir le fluoranthène, le benzo[a]anthracène, le benzo[b]fluoranthène, le benzo[k]fluoranthène, le benzo[a]pyrène, le dibenzo[a,h]anthracène, le benzo[g,h,i]pérylène, et l'indéno(1,2,3)pyrène. De plus, l'arrêté du 31 janvier 2008 modifié relatif au registre et à la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets réglemente 7 HAPs. Ainsi, les émissions totales dans l'air de naphthalène, d'anthracène, de benzo[b]fluoranthène, de benzo[k]fluoranthène de benzo[a]pyrène, de benzo[g,h,i]pérylène, et d'indéno(1,2,3)pyrène doivent faire l'objet d'une déclaration à chaque dépassement de seuil. Plus récemment, en juillet 2009, le 2^{cd} Plan national santé environnement (2009-2013) du Grenelle de l'environnement montre que la réduction des émissions de substances toxiques devient une priorité et indique que les émissions de HAPs devront être réduites de 30% entre 2009 et 2013.

La toxicité des HAPs est fonction du composé considéré. Aux vues des concentrations relativement faibles auxquelles sont exposées les populations, les risques toxiques associés sont généralement liés à une exposition chronique. Cependant, les risques majeurs sont dus à leurs propriétés cancérigènes et mutagènes. Certains HAPs sont en effet répertoriés comme cancérigène probable par le CIRC (cf. Tableau I- 6), l'US-EPA et l'Union Européenne.

Parmi les HAPs, la toxicité du benzo[a]pyrène est la mieux documentée et sa capacité à induire un cancer du poumon a été reconnue. C'est d'ailleurs cette molécule qui a été choisie comme indicateur de cancérogénicité. Notons que 7 HAPs sont classés cancérigènes de catégorie 2. De plus, ces HAPs sont majoritairement présents sous forme particulaire et sont donc susceptibles d'être présents dans les logements. On remarquera aussi que le naphthalène, HAP majoritairement sous forme gazeuse, est classé cancérigène de catégorie 2B.

Tableau I- 6 Potentiel cancérigène des HAPs (d'après « Monographies du CIRC », 2012)

16 HAP US-EPA	Classement CIRC (2012)^a
<i>Naphtalène</i>	2B
<i>Acénaphtylène</i>	-
<i>Acénaphène</i>	3
<i>Fluorène</i>	3
<i>Phénanthrène</i>	3
<i>Anthracène</i>	3
<i>Fluoranthène</i>	3
<i>Pyrène</i>	3
<i>Benzo[a]anthracène</i>	2B
<i>Chrysène</i>	2B
<i>Benzo[b]fluoranthène</i>	2B
<i>Benzo[k]fluoranthène</i>	2B
<i>Benzo[a]pyrène</i>	1
<i>Dibenzo[a,h]anthracène</i>	2A
<i>Benzo[ghi]pérylène</i>	3
<i>Indeno(1,2,3)pyrène</i>	2B

^a**Groupe 1** : cancérigène pour l'homme, **Groupe 2A** : probablement cancérigène pour l'homme, **Groupe 2B** : peut-être cancérigène pour l'homme, **Groupe 3** : inclassable quant à sa cancérigénicité pour l'homme, **Groupe 4** : probablement pas cancérigène pour l'homme

1.1.4.6. Réactivité des HAPs

Les réactions chimiques des HAPs dans l'atmosphère sont importantes car elles représentent un puits pour ces composés mais elles conduisent également la formation de produits de réaction connus pour leur dangerosité [75]. Les principales réactions chimiques qui contribuent à éliminer les HAPs dans l'air ambiant mettent en jeu des radicaux comme OH[•], NO₃[•] mais aussi l'ozone ou les oxydes d'azote (NO_x). Les HAPs sont également photolysés par les rayons UV (absorption entre 300 et 420 nm) ou se dégradent thermiquement ce qui provoque la formation de composés secondaires, en particulier lors de réactions hétérogènes ou directement sur le support de prélèvement. Par ailleurs, les composés formés, des HAPs oxygénés ou nitrés, sont souvent plus toxiques que leurs précurseurs.

Les HAPs oxygénés sont formés par photooxydation des précurseurs. Une revue récente reporte d'ailleurs que le ratio [Oxy-HAPs]/[HAPs précurseurs] est 20 fois plus important en été qu'en hiver ce qui indique l'importance de la conversion photochimique des HAPs [82]. Par ailleurs, la réactivité des HAPs présents en phase particulaire est plus élevée que pour les HAPs en solution [75] même si le caractère photosensible des HAPs dépend fortement du type de surface sur laquelle la molécule est adsorbée [75,76]. A titre d'exemple, le benzo[a]pyrène et l'anthracène résistent à la photooxydation s'ils sont adsorbés sur des cendres mais sont entièrement photolysés lorsqu'ils sont adsorbés sur des supports en alumine activée. L'anthracène, par exemple, aura de ce fait tendance à former de l'antraquinone après photolyse.

Certains HAPs, essentiellement les plus lourds, réagissent facilement par substitution électrophile ou oxydation. Ainsi, les oxydes d'azote ou l'acide nitrique HNO₃ peuvent s'ajouter, se

substituer ou oxyder les HAPs [75,83,84]. La conversion des HAPs en nitro-HAPs dépend des concentrations en NO₂ dans l'atmosphère (1 à 10 ppm). Perraudin *et al.* [85] ont étudiés la cinétique de dégradation des HAPs adsorbés sur des particules de silice par NO₂ et ont aussi conclu que la réactivité des HAPs à l'interface gaz/solide dépend de la nature de l'adsorbant (pas ou peu de dégradation sur les matériaux carbonés). Même si ces réactions produisent de faibles quantités de nitro-HAPs, ces produits sont pour la plupart hautement cancérigènes.

Les HAPs sont également oxydés par l'ozone et forment des quinones, des cétones [75]. Ils réagissent également avec les radicaux HO• le jour et NO₃• la nuit [86]. Les réactions avec le radical NO₃• se produisent essentiellement la nuit en raison de son caractère photosensible [27] et forment des nitro-HAPs.

Ainsi, ces composés sont susceptibles de réagir avec de nombreuses espèces chimiques et d'être dégradés et ce, même sur le support de prélèvement des particules de l'air [84].

En raison des faibles concentrations rapportées par l'ensemble des études, il est indispensable d'utiliser une étape de préconcentration en amont de l'étape d'analyse. Une fois les espèces concentrées sur un support, une étape d'extraction est nécessaire. Le prélèvement et de traitement de l'échantillon sont essentiels et la moindre erreur commise à ce stade ne pourra pas être réparée. Le choix de la méthode de prélèvement est entièrement conditionné par les propriétés physico-chimiques des molécules à piéger ainsi que de la nature du milieu à prélever (air intérieur, extérieur, proximité de la source émettrice de COVs, etc.). De plus, étant donnée la multitude de molécules présentes dans l'air, une séparation par chromatographie doit être envisagée afin d'isoler les espèces présentes dans l'échantillon. Enfin, la méthode de détection choisie doit être suffisamment sensible et, dans la mesure du possible, spécifique pour détecter les molécules à des niveaux de concentrations toujours plus bas.

Les 2 parties qui suivent s'attachent donc à décrire les différentes techniques de prélèvement et d'analyse des COVs d'une part, puis des HAPs associés aux particules de l'air d'autre part.

1.2. Techniques d'échantillonnage et d'analyse des COVs

I.2.1. Echantillonnage de l'air

Dans sa revue sur les méthodes d'échantillonnage d'air reposant sur l'utilisation d'un adsorbant [87], E. Woolfenden divise l'ensemble des méthodes en 4 catégories, qu'elle illustre avec le schéma repris en Figure I- 10, 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.). Cette méthode et les différents détecteurs font l'objet du paragraphe I.2.3.2.

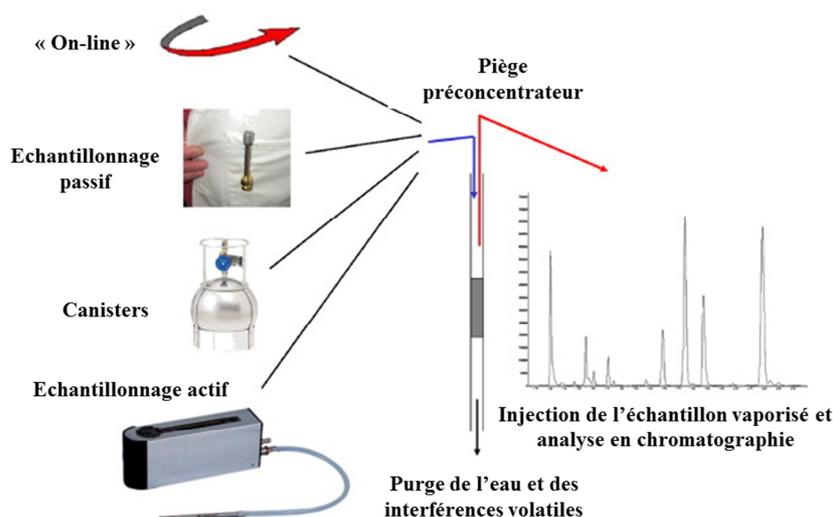


Figure I- 10 Méthodes d'échantillonnage de l'air utilisant un adsorbant (schéma adapté de [87])

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 2^{ème} 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 thermodésorbiteur 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.

1.2.1.1. 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 liée à la concentration dans l'air par la loi de Fick [88] qui fait intervenir la durée d'exposition. La durée d'exposition des tubes est en général de 7 heures [89] 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 critique 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 [90,91].

Les capteurs passifs les plus répandus sont les tubes à symétrie radiale Radiello ; ils sont utilisés notamment pour le piégeage des BTEX [92] ou des composés chlorés [93]. Les débits d'échantillonnage des tubes à diffusion radiale sont de l'ordre de plusieurs dizaines de mL.min⁻¹ de par la surface de contact entre l'air et l'adsorbant. L'échantillonnage à diffusion axiale permet, quant à lui, des débits d'échantillonnage de quelques mL.min⁻¹.

1.2.1.2. 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 mL.min⁻¹. Ce type d'échantillonnage permet donc des prélèvements sur des périodes beaucoup plus courtes que les capteurs passifs. En revanche, il est nécessaire de disposer d'une source d'énergie à proximité. De plus le déploiement sur de grands espaces est plus compliqué et coûteux car chaque prélèvement requiert l'usage d'un RDM et d'une pompe.

Pour le piégeage des 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 thermodesorption commercialisées [87]. 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. Ce sujet fait d'ailleurs l'objet du paragraphe I.2.2 présenté ultérieurement.

1.2.1.3. 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 thermodésorbteur. Cette méthode de prélèvement est notamment utilisée par l'US-EPA au travers des méthodes TO-14 [94] 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 [87,95].

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_x ou d'O₃ dans ces échantillons est là encore un des inconvénients.

1.2.1.4. 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 thermodésorbteur. 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 [95] mais nécessite cependant de déplacer l'ensemble du système d'analyse (thermodésorbteur, GC et détecteur) sur le site de prélèvement. Le débit et la durée de prélèvement sont commandés par le thermodésorbteur. 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 [95] 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 C₂ à C₁₀ [96,97]. Cette méthode de prélèvement a d'ailleurs permis à Boynard et *al.* de déterminer les variations de COVNM d'origines anthropogéniques à Paris, Grenoble, Marseille et Strasbourg [97].

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⁻¹ [87] 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 « on-line ».

Tableau I- 7 Comparaison des différents types de prélèvement d'air pour l'analyse des COVs (alcane,alcènes, monoaromatiques, terpènes, etc.)

Prélèvement	Durée	Débit (mL.min ⁻¹)	V (L)	Adsorbants	Stockage	Nombre d'analyses	Utilisation	Remarques
<i>Passif</i>	en moyenne 7 jours	env. 25 (à évaluer)	-	1 adsorbant de 100 à 600 mg	1 mois	1	100 fois	Peu coûteux Variation spatiales possibles Nécessite source d'énergie pour pompe et RDM
<i>Actif</i>	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	Détermination des variations spatiales d'un polluant difficiles
<i>Canisters, sacs</i>	instantané à 24 h	-	1-15	-	24-48h pour les sacs	2-3 (dépend du volume prélevé /analyse)	A l'infini pour les canisters/ quelques fois pour les sacs	Coûteux Difficultés de conservation
<i>"On-line"</i>	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

Le Tableau I- 7 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. La partie suivante présente ainsi les différents adsorbants commercialisés avec leurs avantages et inconvénients afin de choisir le support de prélèvement le plus adapté à nos mesures.

I.2.2. 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 I- 8.

I.2.2.1. Facteurs à considérer pour le choix d'un adsorbant

I.2.2.1.a) 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 [98]. Ce paramètre est fonction de la quantité d'adsorbant, de la température et de l'humidité ; il sera discuté plus en détails au paragraphe I.2.2.4. 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.

I.2.2.1.b) 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 [98].

I.2.2.1.c) Hydrophobicité

Les adsorbants de force faible à moyenne sont très hydrophobes les rendant parfaitement adaptés à l'échantillonnage en milieu fortement humide ($RH > 80\%$) [99]. 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 *al.* [100] ont montré que le seuil limite d'utilisation du CarbosieveTMSIII, du CarboxenTM569 et du CarboxenTM1001 était atteint pour un taux d'humidité RH de 35 %. Le CarboxenTM1000 permet de travailler à $RH = 45\%$.

I.2.2.1.d) 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⁻¹) [101]. Cependant, certains adsorbants sont plus susceptibles de présenter des artefacts [98]. En effet, les adsorbants de type Chromosorb[®] et PoraPakTM 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 C₈) [98]. 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 Carbo-pack[™]B [102].

I.2.2.1.e) Paramètres physiques

Les adsorbants forts sont doués d'une grande surface spécifique. En effet, avec plusieurs centaines de m².g⁻¹ de surface spécifique, le Carbosieve[™]SIII constitue l'adsorbant le plus fort juste après le charbon actif (voir Tableau I- 8). 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 [98].

I.2.2.2. 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 I- 8.

Le charbon actif est un des premiers adsorbants utilisé, possédant une grande surface spécifique (800-1500 m².g⁻¹) 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 [87,98]. Le solvant le plus communément employé est le CS₂.

Afin de s'affranchir des effets du charbon actif, 4 familles de matériaux sont utilisées [95,103,104]:

- 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).

- Les **produits dérivés du carbone** sont hydrophobes, non poreux et non spécifiques. Les Carbograph[®] type 1 et 2 sont des noirs de carbone graphitisés marqués par leur surface spécifique respective de 90 et 12 m².g⁻¹. Dans la même famille, les Carbotrap[®] (20/40 mesh) et Carbo-pack[®] (60/80 mesh) se caractérisent par leurs surfaces spécifiques respectives de 100 m².g⁻¹ pour la série B et 10 m².g⁻¹ pour la série C.

- Les **tamis moléculaires carbonés** (Carbosieve[®], Carboxen[®], Anasorb[®]CMS ou Ambersorb[®]) sont microporeux et caractérisés par leur grande surface spécifique (800 à 1200 m².g⁻¹) 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.

- 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 graphité), 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 thermodesorption, les Tenax et résines XAD peuvent être extraits par solvant.

Tableau I- 8 Caractéristiques de quelques adsorbants fréquemment employés[95,104–108]

Type	Gamme	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Force	T _{max} d'utilisation	Rétention d'eau	Exemple de COVs
Charbon actif	C2-C5	> 1000	très fort	400 °C	hydrophile	Hydrocarbures, composés très volatils
Tamis moléculaires carbonés						
CarbosieveTM SIII	C2-C6	975	très fort	>400 °C	Hydrophile	Composés très volatils comme les hydrocarbures en C2 et C3
CarboxenTM 1000	C2-C5	1200	très fort	>400 °C	Hydrophile	
CarboxenTM 1003	C2-C5	1000	très fort	>400 °C	Hydrophile	
Noirs de carbone graphitisés						
CarbopackTM X	C5-C8	240	moyen	400 °C	hydrophobe	large gamme de COVs : BTEX, hydrocarbures, cétones, aldéhydes et alcools dont t _{éb} >75°C, terpènes (scrubber O ₃)
Carbograph 1, Carbopack / CarbotrapTM B	C5-C12	100	moyen	>400 °C	hydrophobe	
Carbopack / CarbotrapTM Y	C12-C20	24	faible	>400 °C	hydrophobe	
Carbograph 2, Carbopack / CarbotrapTM C	C8-C20	10-12	faible	>400 °C	hydrophobe	Hydrocarbures jusqu'à C20, alkyl-benzène, terpènes (scrubber O ₃)
Polymères organiques poreux						
TenaxTM TA	C7-C26	35	faible	350 °C	hydrophobe	Aromatiques sauf le benzène, composés apolaire avec t _{éb} >100°C ou faiblement polaire, terpènes (scrubber O ₃)
TenaxTM GR	C7-C30	35	faible	350 °C	hydrophobe	alkylbenzènes, HAPs, PCBs + les mêmes que Tenax TA
ChromosorbTM 106	C5-C12	750	moyen	225-250 °C	hydrophobe	Large gamme de COVs dont les oxygénés
PorapakTM N	C5-C12	550	moyen	250 °C	hydrophobe	

1.2.2.3. 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™SIII ou Carboxen™1000) pour piéger les molécules les plus volatiles avec des adsorbants de force moyenne à faible (Carbopack™B 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 I- 11. 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 I- 9.

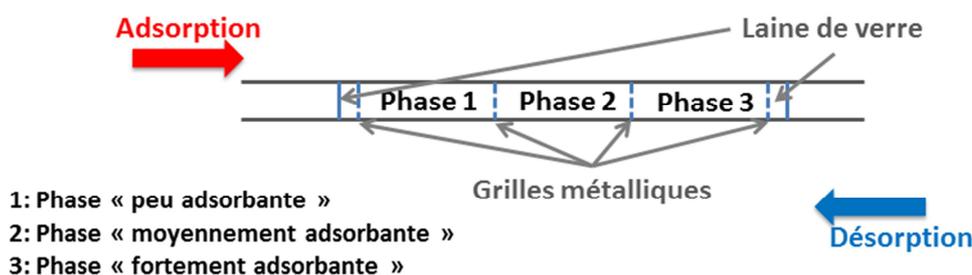


Figure I- 11 Conception d'un tube d'adsorbant à lits multiples

Comme on peut le constater avec le Tableau I- 8, ces différents adsorbants proposent une large gamme de COVs à piéger. Au vu du nombre de COVs à échantillonner (52 au total - voir liste en Annexe I-1) dans le cas du développement de notre méthode analytique, il semble peu probable qu'un seul adsorbant puisse cibler l'ensemble.

Tableau I- 9 Quelques tubes « universels » et leurs domaine d'application [98,109]

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

^aNational 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 CarbpacTMB offre donc une gamme de piégeage suffisante. De plus, de par ses interactions non-spécifiques il permet de piéger différentes familles de COVs comme les hydrocarbures, les COVs oxygénés et les terpènes. Cependant, certaines études utilisant le CarbpacTMB 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 [40,107]. 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 I- 9 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 [108].

1.2.2.4. 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 [98]. 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 [101].

La méthode TO-17 de l'US-EPA [108] présente une liste de COVs dont le volume de perçage pour le tube de type Air Toxic (160 mg CarbpacTMB / 70 mg CarbosieveTMSIII) 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 52 COVs.

I.2.3. Méthode d'extraction et d'analyse des échantillons

I.2.3.1. 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 [94,108] ou de multiples études [89,110–113] contrairement à l'extraction par solvant, plus ancienne [12,114].

D'après E. Woolfenden, la thermodésorption est 1000 fois plus sensible que l'extraction par solvant [87]. Le Tableau I- 10 compare les performances de chacune de ces méthodes en termes d'automatisation, de coût, ou encore de durée.

Tableau I- 10 Comparaison de la thermodésorption et de l'extraction par solvant

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

Selon le Tableau I- 10, 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. Cette méthode a été choisie pour notre étude et son principe est détaillé au chapitre II.

I.2.3.2. Les techniques d'analyses chromatographiques et leurs détecteurs

Le Tableau I- 11, 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 (voir Tableau I- 11). On remarquera cependant que des colonnes très polaires en polyéthylène glycol ont été utilisées pour séparer les BTEX [89] ; 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 *al.* 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 [115].

Tableau I- 11 Revue non exhaustive des techniques d'analyses chromatographiques utilisées pour la quantification des COVs dans l'air. TD : Thermodésorption, PDMS : polydiméthylsiloxanes

Référence	Type de colonne	Nature phase	Détecteur	LOD ^{a,b}	Injecteur	Prélèvement	COVs ciblés
Boynard et al. (2014) [97]	1 : CP SIL 5CB - 50m×0,25 mm×1µm 2 : Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ - 50m×0,32mm×5µm	1 : 100% PDMS 2 : Alumine	FID FID	/			38 COVs NMHC C ₂ -C ₉ précurseurs d'ozone
Brown et al. (2014) [116]	DB 5 - 60m×0,25mm×0,5µm	5% Phényle- 95% PDMS	MS	/		Actif Tenax TA Tenax TA-Carbograph5 Tenax TA-Carbopack X	Hexane, Toluène, Cétones, Phénol, TMB, alcanes
Liu et al. (2013) [117]	SE-30 20m×0,53mm×1µm	100% PDMS	PID	0,66-6,49 ng.m ⁻³		Canisters	BTEX
De Blas et al. (2011) [118]	1 : BP1 - 50m×0,22 mm×1µm 2 : Al ₂ O ₃ /Na ₂ SO ₄ - 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		« On-line »	30 COVs BTEX, TMB, alcanes C ₂ -C ₁₁ 23 COVs
Geiss et al., (2011) [52]	DB 5 - 60m×0,25mm×1µm	5% Phényle- 95% PDMS	FID	0,2-0,3 µg.m ⁻³	Liquide	Passif: Radiello	BTEX, terpènes, alcanes
Sofuoglu et al. (2011) [113]	HP VOC - 60m×0,32mm×1,8µm	Diphényl- PDMS	MS	0,01-0,1µg.m ⁻³		Actif : Tenax TA	BTEX, TMB, DCB
Gallego et al. (2010) [112]	DB 624 - 60m×0,25mm×1,4µm	Cyanopropyl- phényl - PDMS	MS	0,001-10 ng		Actif : Tenax Carbotrap Carbopack X Carboxen 569	57 COVs Alcools, cétones, BTEX, alcanes, aldéhydes, terpènes
Galbally et al. (2009) [89]	BP-20 SGE - 50m×0,25 mm×1µm	Polyéthylène glycol	FID	0,01-0,03 ppb		Passif : Chromosorb 106	BTEX
Roukos et al. (2009) [115]	CP-Lowox - 30m×0,53mm×10µm	Très polaire	FID	0,01-0,64 ppb		« On-line »	COVs oxygénés
Rehwagen et al. (2003) [12]	Rtx-1 - 60m×0,25mm×1µm	100% PDMS	MS	0,01-0,05 µg.m ⁻³	Liquide	Passif	30 COVs Alcanes, cycloalcanes, halogénés, terpènes

^aLimite de Détection

^bLes limites de détection en spectrométrie de masse (MS) sont données pour le mode full scan

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 TO-17 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 [12].

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 [119].

I.2.3.2.a) GC-FID

Comme le montre le Tableau I- 11, ce détecteur est un des plus utilisés 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. 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 [120]. 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 I- 11).

I.2.3.2.b) 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, dont le principe est décrit au chapitre II. L'analyseur est souvent un simple

quadrupôle et le mode full scan est souvent préféré au mode SIM (Single Ion Monitoring) 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 I- 11).

Kim et Kim (2012) [121] ont évalué les performances d'un système utilisant la TD-GC couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol (TOF-MS) 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.

I.2.3.2.c) 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.

I.2.3.3. 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) [122]. 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) 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 [123].

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 [124]. Son principe repose sur l'ionisation chimique des COVs. Le système est composé d'une source d'ions, d'un analyseur de type quadropôle 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 %) [125]. 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 [126,127]:



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 [124]. On relie ensuite la concentration des ions produits $[RH^+]$ à celle des ions H_3O^+ par l'équation suivante :

$$[RH^+] = [H_3O^+]_0 \times (1 - e^{-k[R]t}) \approx [H_3O^+]_0 \times k \times [R] \times t \quad (I-10)$$

avec : k, la constante de vitesse de la réaction dont les valeurs disponibles dans la littérature sont proches de $10^9 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ [124]. 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 $[RH^+] < [H_3O^+] = [H_3O^+]_0$.

La mesure de l'intensité du signal de l'ion primaire $H_3O_0^+$ et de celle de l'ion formé RH^+ permet de revenir à la concentration [R] selon l'équation (I-10), 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.

1.3. Techniques d'échantillonnage et d'analyse des HAPs adsorbés sur les particules

Les prélèvements de particules doivent, de la même manière que les prélèvements gazeux, être sensibles, spécifiques et précis ; ils sont centrés sur les propriétés des aérosols. Les caractéristiques physiques et chimiques des particules sont souvent déterminées séparément. Les techniques physiques (mobilité électrique, comportement aérodynamique, diffusion de la lumière, etc.) permettent de déterminer la distribution en nombre des particules et donnent accès aux distributions en surface et en volume ; la composition chimique est, quant à elle, est déterminée suite à l'analyse de particules collectées. L'analyse chimique *in situ* est néanmoins réalisable avec la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplée à la microanalyse EDS (Energie Dispersive Spectrometry) [71].

Dans cette partie seront traitées les techniques de prélèvement, d'extraction et d'analyse qui concernent les HAPs associés à la phase particulaire de l'air. Le piégeage des HAPs à l'état gazeux sera uniquement mentionné car les techniques de prélèvement requises sont différentes. De même, seules les techniques de prélèvement et de mesure en masse des aérosols seront présentées. En outre, les méthodes de mesures en temps réel ne sont pas présentées car elles ne permettent pas l'analyse des HAPs.

1.3.1. Echantillonnage des particules

Lors d'un prélèvement de particules, la conservation de l'intégrité de l'échantillon est essentielle. Néanmoins, il est difficile d'empêcher certaines modifications des caractéristiques de l'aérosol pendant l'échantillonnage à cause des facteurs suivants [128]:

- Inhomogénéité des concentrations de l'aérosol dans l'air
- Dépôt des particules le long de la tête ou de la ligne d'échantillonnage (efficacité d'aspiration)
- Obstruction de la ligne d'échantillonnage par dépôt/agglomération de particules (cause de variations du débit de prélèvement)
- Réentraînement de l'aérosol échantillonné à cause du débit trop important
- Evaporation/condensation des composés lors du transport dans la ligne d'échantillonnage

De nombreux systèmes ont été utilisés pour prélever les particules, c'est pourquoi dans cette partie sont décrits les principes de fonctionnement des techniques les plus fréquemment utilisées dans les études rapportées par la littérature.

1.3.1.1. Echantillonnage sans tri granulométrique

Les dispositifs d'échantillonnage les plus communs sont les préleveurs haut (200-600 L.min⁻¹) ou bas (5-10 L.min⁻¹) volume. L'inconvénient principal de ces systèmes est qu'ils ne permettent pas de trier les particules en fonction de leur taille. Ils sont constitués d'un filtre placé en amont, d'un régulateur de débit et d'une pompe (voir Figure I- 12 a) et la circulation de l'air au travers du filtre

permet de récupérer les particules. Afin de piéger la phase gazeuse simultanément il est envisageable de placer un adsorbant en aval du filtre. Les adsorbants sont de type mousse en polyuréthane (PUF) ou résine Amberlite XAD-2 [78,129,130]. Cependant, deux artefacts connus majeurs peuvent biaiser les prélèvements à savoir le piégeage sur le filtre de HAPs gazeux et de composés réactifs qui peuvent dégrader les HAPs particulaires ou encore la désorption des HAPs particulaires sous l'effet d'un débit trop important [131].

Pour réduire les artefacts présentés, l'utilisation d'un tube denuder annulaire en remplacement du système précédent a été envisagée [132–134]. Ce système propose de piéger la phase gazeuse avant la phase particulaire. Un tube denuder (voir Figure I- 12b) se constitue de plusieurs tubes coaxiaux en verre espacés d'1 à 2 mm. Les parois de ces tubes sont enduites d'un adsorbant adapté au piégeage des HAPs gazeux, en général de la résine XAD-4. En aval du tube est placé le filtre pour la collection de la phase particulaire. En aval du filtre, un adsorbant supplémentaire est souvent positionné afin de piéger les HAPs éventuellement désorbés des particules ou les HAPs gazeux non piégés par le tube denuder. Lorsque le flux d'air qui traverse le tube est en régime laminaire, les HAPs gazeux diffusent dans l'adsorbant qui revêt les parois. Les particules, dont la diffusion est environ 1000 fois plus lente, traversent le tube sans être piégées et sont collectées sur le filtre. Cette technique est utilisée pour des débits de prélèvement inférieurs à $20 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

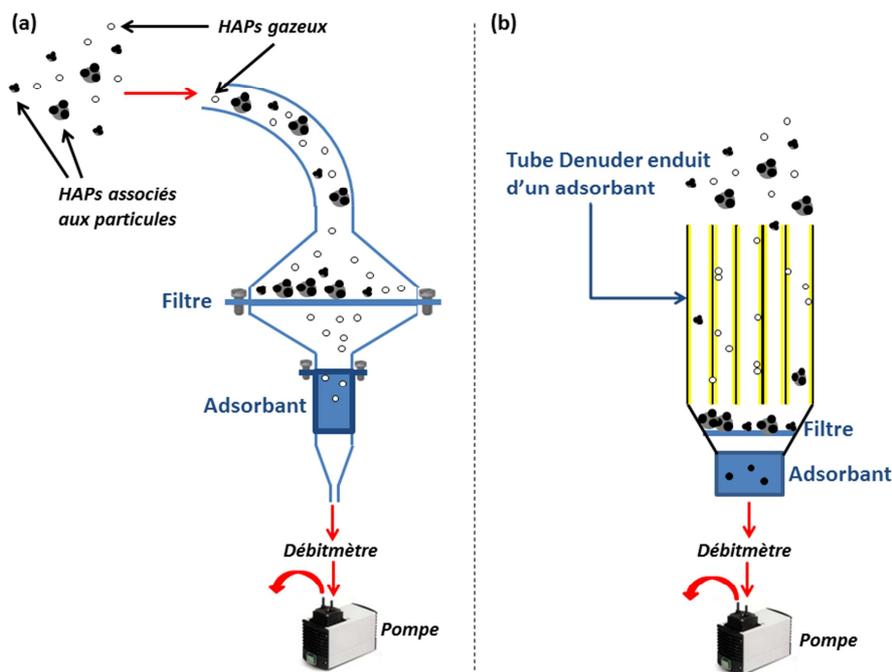


Figure I- 12 Schémas du (a) préleveur haut ou bas volume et du (b) tube Denuder annulaire

Ces dispositifs de prélèvement utilisés en l'état ne permettent pas de cibler une fraction de granulométrie fixe et piègent la totalité des particules, on parle de TSP (Total Suspended Particles). Afin de pallier à ce problème, il est possible de placer des têtes de prélèvement en amont du tube de prélèvement.

I.3.1.2. Echantillonnage avec sélection d'une classe granulométrique

L'utilisation de têtes de prélèvement placées au début de la ligne d'échantillonnage permet de limiter le prélèvement à une fraction de particules dont le diamètre est inférieur à un certain diamètre de coupure. Les valeurs communément employées sont $10\ \mu\text{m}$, $2,5\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$ [70,72,77,135,136]. Ainsi, la masse et la composition chimique moyenne des particules d'une certaine taille peuvent être déterminées par l'utilisation de cyclones ou d'impacteurs qui sont classés parmi les dispositifs de prélèvement inertiels. La séparation des particules dépend du diamètre aérodynamique (D_{ae}) de la particule. Ainsi, les impacteurs simples (1 étage) et les cyclones sont souvent utilisés pour s'affranchir d'une large fraction de l'aérosol et sont communément suivis d'un filtre pour collecter des particules.

Impacteur à simple étage

Le principe de la séparation est basé sur la capacité des particules à suivre des lignes de courant. Un impacteur simple est constitué d'un ajutage, souvent circulaire, et d'une plaque de collection ou d'impaction placée perpendiculairement à l'arrivée du flux d'air (voir Figure I- 13a). En entrant dans le système, l'air est accéléré et est dévié de manière abrupte lorsqu'il rencontre la plaque de collection. Les particules les plus grosses, de D_{ae} supérieur au diamètre de coupure de l'appareil, s'impactent sur le plateau alors que les plus légères, de D_{ae} inférieur au diamètre de coupure de l'appareil suivent les lignes de courant. Le diamètre de coupure est défini par la taille de l'ajutage et le débit du fluide. Deux des inconvénients majeurs de cet outil sont les possibles réentraînement et rebondissement des particules sur la surface. Le rebondissement peut être limité en revêtant la surface de collection avec de la graisse ou un substrat similaire [128].

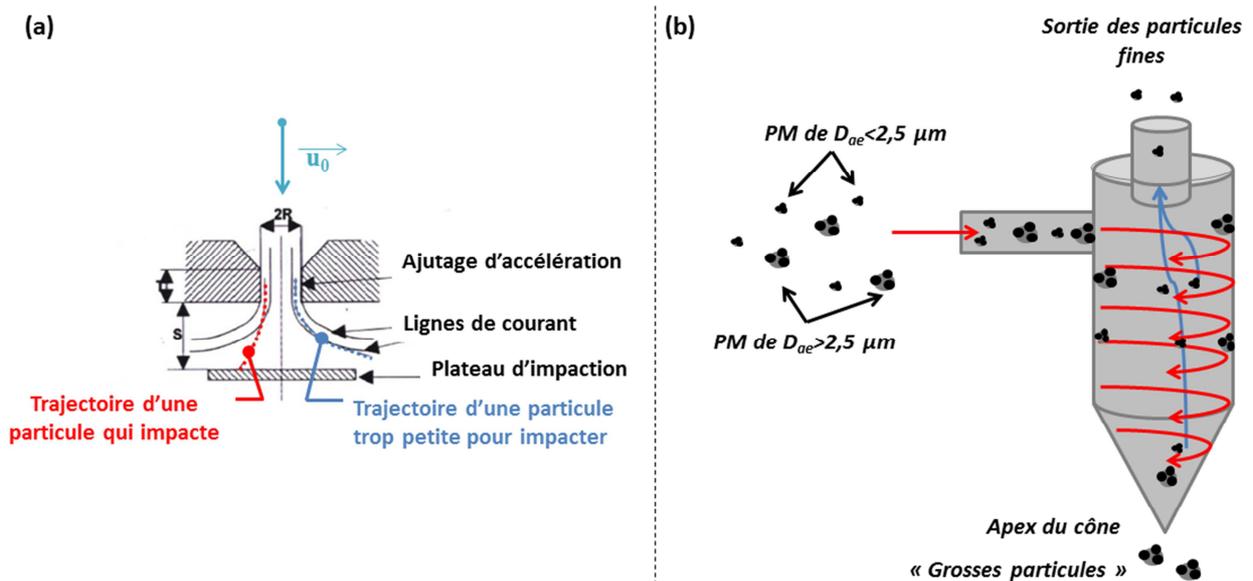


Figure I- 13 Principe de fonctionnement : (a) d'un impacteur simple étage, (b) d'un cyclone de diamètre de coupure égal à $2,5\ \mu\text{m}$

Cyclone

Le cyclone est un procédé qui permet de séparer les particules fines des plus grosses en imposant une rotation rapide à l'air qui pénètre à l'intérieur. Le principe utilise la force centrifuge pour séparer mécaniquement les particules en suspension. Comme l'illustre la Figure I- 13b), le dispositif consiste en un cylindre de finition conique dans lequel le mouvement est obtenu en faisant pénétrer le fluide tangentielllement à la paroi. Les particules sont prises dans un vortex et perdent leur vitesse par frottement contre la paroi. Les plus grosses particules, de grande inertie, sont rapidement stoppées et tombent à l'apex du cône. L'air qui contient les particules plus fines suit le vortex jusqu'à l'apex du cône et remonte à la partie supérieure pour sortir par l'ouverture. Le diamètre de coupure du cyclone est régi par le débit, la taille des entrées et sorties de l'appareil, la viscosité du fluide et la taille du cylindre. Ces appareils possèdent une haute capacité de chargement et ne sont pas sensibles à l'orientation de l'entrée. Ils sont de plus bon marché et d'utilisation et d'entretien aisés [128].

1.3.1.3. Les impacteurs à cascade

Lorsqu'il est nécessaire d'obtenir une répartition des particules en fonction de plusieurs fractions de diamètre aérodynamique ; il est possible d'utiliser une succession d'impacteurs à l'intérieur desquels l'air circule d'étages en étages. Au fur et à mesure que l'air circule, une fraction de l'aérosol est stoppée par impaction. En aval de tout le système, un filtre ultime est placé pour filtrer l'air des particules résiduelles, les plus fines. La Figure I- 14 représente schématiquement le fonctionnement d'un tel dispositif. Le principe est identique à celui d'un impacteur simple et les équations qui régissent la séparation des particules sont détaillées au chapitre II.

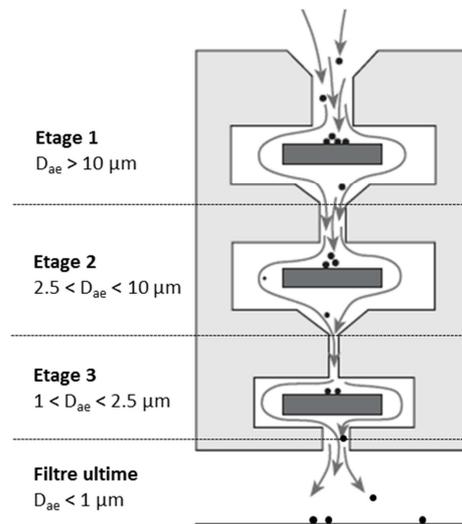


Figure I- 14 Principe de fonctionnement d'un impacteur à cascade

En plaçant un support adapté sur chaque plateau de collection, ces systèmes donnent accès à de nombreuses données à la fois physique et chimique en fonction de la classe granulométrique des particules. Les impacteurs à cascade conventionnels sont adaptés à la séparation de particules de diamètres compris entre 0,1 et 20 µm voire plus. Les limites restent cependant identiques à celles

connues des impacteurs simples (réentraînement et rebondissement). En outre, la surcharge des plateaux de l'impacteur peut générer des interférences et donc des pertes entre les différents étages [128].

Afin d'obtenir un tri granulométrique pour des diamètres sub-microniques, des impacteurs à faible pression comme l'ELPI plus et à microorifices comme le MOUDI ont été créés. Leur principe de fonctionnement est similaire aux impacteurs classiques mais les impacteurs basse pression opèrent à pression réduite alors que les microorifices fonctionnent aux environs de la pression atmosphérique mais utilisent de très petits orifices et un grand nombre d'ajutages pour conserver un débit d'échantillonnage convenable. Les gammes de débit sont très variables allant de quelques mL.min⁻¹ à plusieurs m³.min⁻¹.

Un certain nombre d'études ont utilisé des impacteurs à cascade dans l'air extérieur pour déterminer les concentrations en HAPs alors que les études menées en air intérieur sont plus ponctuelles et récentes [59,137], probablement à cause des faibles concentrations en HAPs qui nécessitent des techniques analytiques performantes. Etant donné les possibilités qu'offre l'impacteur à cascade pour le prélèvement des particules dans l'air, notre choix s'est porté sur cet outil de prélèvement. Il sera ainsi envisageable d'obtenir les concentrations massiques en particules ainsi que les concentrations en HAPs pour différentes classes de diamètres. Néanmoins, conscients des faibles niveaux de HAPs en air intérieur, une attention particulière devra être apportée au choix du nombre de plateaux de l'impacteur pour pouvoir obtenir des quantités de HAPs quantifiables. En effet, en 2013 Lin et *al.* ont utilisé un MOUDI (10 plateaux) mais ont présenté les résultats des concentrations en HAPs pour des tailles de D_{ae} entre 10 et 1 µm, 1 et 0,1 µm et inférieurs à 0,1 µm soit 3 classes granulométriques.

I.3.2. Choix du support d'échantillonnage

Dans un impacteur à cascade, les phénomènes de rebond peuvent être limités par l'utilisation de substrats aux propriétés particulières. Il est cependant impossible dans notre cas d'utiliser un support à base de graisse car l'intégrité de l'échantillon doit être conservée. De plus, le support proposé doit pouvoir subir les traitements nécessaires (conservation, solvants pour l'extraction, résistance thermique, etc.) afin d'extraire les molécules à analyser.

La surface de collection, souvent un filtre, doit être suffisamment poreuse pour laisser circuler l'air tout en retenant l'aérosol avec une bonne efficacité. Lors de la collection des particules sur le filtre, différents mécanismes interviennent à savoir, la diffusion, l'interception, l'impaction, la gravité ou l'interaction électrostatique [128]. Ainsi, un bon filtre doit répondre aux critères ci-dessous [63,138] :

- Bonne capacité de rétention pour la classe granulométrique envisagée,
- Compatibilité du filtre avec les conditions de prélèvement et le traitement de l'échantillon,
- Faible perte de charge générée par le support dans le dispositif de prélèvement (colmatage),
- Inertie du filtre vis-à-vis des composés réactifs dans l'air.

Un large éventail de filtres est disponible dans le commerce. On distingue notamment les matériaux fibreux, les membranes poreuses qui ressemblent à des filtres classiques mais avec des tailles de pores plus petites et les membranes de type Nucléopore en polycarbonates.

Pour la quantification des HAPs en air intérieur, les supports les plus utilisés sont les filtres en fibres de verre, de quartz (GFF, QFF), les filtres en fibres de verre téflonés ou les membranes Téflon comme le montre le Tableau I- 12. Ces supports résistent tous aux solvants et aux hautes températures, à l'exception des matériaux téflonés, ce qui permet d'éliminer les résidus organiques avant l'échantillonnage. Robache et *al.* [138] ont montré que les membranes Téflon, en nitrate et acétate de cellulose présentaient rapidement un phénomène de colmatage alors que les matériaux fibreux ne colmataient pas après 7 jours de prélèvement. Les membranes Nucléopore présentent de fortes pertes de charge, une bonne efficacité de collection mais sont surtout utilisées comme support pour les techniques de surface (microscopie, etc.) [128]. Les matériaux fibreux sont moins sensibles aux charges électrostatiques ce qui facilite les pesées mais sont relativement hydrophiles. Néanmoins, ils sont moins inertes que les matériaux téflonnés et peuvent donc générer des artefacts. En effet, il a été montré au paragraphe I.1.4.6 que les HAPs montraient une réactivité vis-à-vis des rayons UV ainsi que des espèces oxydantes présentes dans l'air extérieur telles que l'ozone, le NO₂, les radicaux HO[•] et NO₃[•]. Ainsi, les HAPs piégés sur le filtre sont susceptibles d'être transformés par ces espèces réactives lors de l'échantillonnage. De plus, des phénomènes de volatilisation des HAPs, en particulier les plus légers peuvent intervenir. Cela est en partie dû aux variations de température durant le prélèvement. Il est par conséquent essentiel de protéger l'échantillon du vieillissement photochimique et d'éventuelles réactions sur le filtre en le conservant à l'abri de la lumière, au réfrigérateur voire au congélateur.

Tableau I- 12 Prélèvement, extraction et méthodes d'analyse des HAPs associés aux particules en air intérieur

Reference	Type de prélèvement	Support	Extraction des HAPs	Solvant	Volume d'extraction	Etape de purification	Méthode d'analyse	LOD ^a (pg m ⁻³)
Delgado-Saborit et al. (2011) [80] et Delgado-Saborit et al. (2009) [139]	Phase particulaire (TSP)	QFF ^c /GFF ^d	Shaker	DCM ^e	15 mL	Na ₂ SO ₄	GC-MS (SIM)	4,4-255,9
Krugly et al. (2014) [58]	PM _{2,5}	QFF	Ultrasons	DCM	30 mL	Gel de silice et sulfate de sodium	GC-MS (Full-scan)	-
Pey et al. (2013) [71]	PM ₁₀	QFF	Ultrasons	DCM/MeOH ^f	60 mL	Al ₂ O ₃	GC-MS (Full-scan)	-
Sangiorgi et al. (2013) [140]	PM _{2,5} / PM ₁	Filtres téflonés	Ultrasons	ACN ^g	2 mL	Non	HPLC-FL	-
Cristale et al. (2012) [141]	Phase particulaire (TSP)	Filtres téflonés	Ultrasons	Hexane/acétone	60 mL	Non	HPLC-FL	8,8-1 200 ^a
Castro et al. (2011) [70]	PM _{2,5} / PM ₁₀	Membrane téflon	MAE ^b	ACN	45 mL	Non	HPLC-FL-DAD	1,6-181
Masih et al. (2010) [130]	Phase particulaire (TSP)	Filtres téflonés	Shaker	DCM	2 mL	Non	GC-MS (SIM)	13 700-125 000 ^a
Jung et al. (2010) [77]	PM _{2,5}	QFF	Soxhlet	Et ₂ O/hexane	-	Non	GC-MS (SIM)	30-150
Zhu et al. (2009) [59]	Dae >10 µm 2,5 < Dae < 10 µm Dae < 2.5 µm	Filtres téflonés	Ultrasons	DCM	30 mL	Non	HPLC-FL-DAD	40-4 650
Slezakova et al. (2009) [72]	PM _{2,5} / PM ₁₀	Membrane téflon	MAE ^b	ACN	30 mL	Non	HPLC-FL-DAD	1,6-27
Li et al. (2005) [129]	Phase particulaire (TSP)	QFF	Soxhlet	Et ₂ O/hexane	-	Gel de silice/alumine	GC-MS (SIM)	3-145
Ohura et al. (2004) [78]	Phase particulaire (TSP)	GFF	Ultrasons	DCM	10 mL	Non	HPLC-FL-DAD	-
Fromme et al. (2004)	PM _{7,1}	QFF	ASE ^h	DCM/acétone	-	Gel de silice	GC-MS (SIM)	-

^aLimite de Détection^bMicrowave Assisted Extraction^cFiltre en fibres de quartz^dFiltre en fibre de verre^eDichlorométhane^fMéthanol^gAcétonitrile^hAccelerated Solvent Extraction

La quantification des HAPs provenant d'échantillons d'air est délicate à cause de leur présence à l'état de traces et de la complexité de la matrice qui peut être source d'interférences lors de l'analyse.

Par conséquent, quantifier des HAPs requiert l'utilisation de méthodes d'analyse dotées d'une grande sensibilité. La partie qui suit décrit les différentes étapes nécessaires à la quantification des HAPs présents en phase particulaire qui inclut l'ensemble des étapes de préparation et de concentration de l'échantillon jusqu'à leur analyse. Comme cette étude s'oriente uniquement sur l'étude des HAPs liés aux particules en air intérieur, la préparation et le traitement des échantillons gazeux ne seront pas traités.

I.3.3. Techniques d'extraction des HAPs

Si l'on se réfère au Tableau I- 12, les techniques d'extraction des HAPs sont exclusivement réalisées à l'aide de solvants. Leur sélection se base sur les propriétés physico-chimiques des composés à extraire et permet de jouer sur le rendement et la sélectivité de l'étape d'extraction. Pour l'analyse des HAPs, les solvants employés sont peu polaires comme le dichlorométhane ou sont utilisés en mélange avec un solvant de polarité différente (dichlorométhane/méthanol ou hexane/acétone, etc.). Comme le montre le Tableau I- 12, les principales techniques d'extraction utilisées sont l'extraction par Soxhlet et l'extraction aux ultrasons. Néanmoins, d'autres techniques automatisées ont été développées ces dernières années. Elles permettent notamment de réduire la quantité de solvant utilisée et d'améliorer la reproductibilité de l'étape. L'Extraction Assistée par Micro-ondes (MAE) et l'Extraction Accélérée par Solvant (ASE) sont fréquemment utilisées pour l'extraction des HAPs associés à des particules. Je et Balasubramanian [142] ont comparé les performances d'extraction de l'ASE par rapport à la MAE et au Soxhlet. D'après leur étude, avec un mélange hexane/acétone (3/1:v/v) des cycles d'extraction respectifs de 30 et 20 min pour l'ASE et la MAE donnent des recouvrements 2 fois supérieurs à ceux obtenus après une extraction Soxhlet de 8h. De plus un 2^{ème} cycle d'extraction avec l'ASE permet d'augmenter le pourcentage de recouvrement d'environ 10 % par rapport à la MAE.

Extraction Soxhlet

L'extraction au Soxhlet consiste à extraire une matrice solide qui contient l'échantillon en réalisant de nombreux cycles de vaporisation-condensation du solvant. Cette technique est chronophage (8 à 24 h) et consommatrice de solvant (250-500 mL) mais reste une méthode largement utilisée comme le montre le Tableau I- 12 de par sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité.

Extraction par ultrasons

L'extraction aux ultrasons est souvent utilisée car peu coûteuse et simple à mettre en œuvre. Elle nécessite une cuve ou une sonde à ultrasons. C'est une méthode bien moins chronophage que l'extraction soxhlet (30-60 min) qui s'effectue à température ambiante et limite ainsi les pertes par évaporation. Cependant, selon la taille de l'échantillon, la quantité de solvant peut être importante.

Extraction Assistée par microondes ou MAE

Le principe de la MAE repose sur le chauffage du solvant d'extraction contenant l'échantillon à l'aide de micro-ondes. Les solvants utilisés doivent posséder un moment dipolaire afin de pouvoir absorber l'énergie des micro-ondes et de la transformer en chaleur. Ce système permet de réduire les durées d'extraction (10-20 minutes), de diminuer les quantités de solvants et d'améliorer la reproductibilité de l'étape d'extraction.

Extraction accélérée par solvant ou ASE

Cette technique date de 1995 et est très utilisée car elle permet l'automatisation de l'extraction. Elle a d'ailleurs été employée par le NIST (National Institute of Standards and Technology) pour montrer son efficacité d'extraction des HAPs de haut poids moléculaire sur des particules diesel de référence (SRM 2975) [143]. Cette méthode, dont le principe est décrit en Figure I- 15a), consiste à extraire une matrice solide dans des conditions de pression et de température élevées.

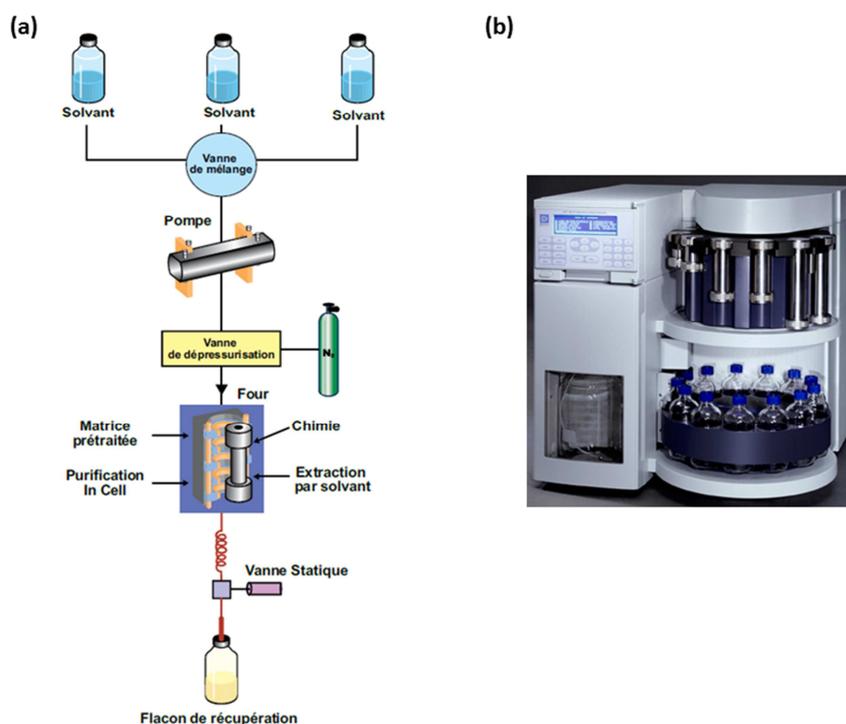


Figure I- 15 (a) Principe de fonctionnement de l'ASE et (b) photographie du système ASE 300 de chez Dionex (Thermo Fisher Scientific)

L'utilisation conjointe d'une haute température et d'une forte pression augmente la diffusion du solvant, qui reste à l'état liquide, au travers de la matrice d'où une amélioration des performances d'extraction. Par le fait, l'extraction est accélérée (entre 5 et 15 min) et utilise peu de solvant (dépend de la taille de la cellule). Il est également possible de réitérer l'étape d'extraction « statique » avec du solvant frais. Chaque étape constitue un cycle. Une méthode comprend 2 à 3 cycles en général. L'ASE est donc rapide, efficace et entièrement automatisée, son passeur d'échantillons permettant de réaliser 12 extractions consécutives pour la version ASE 300 (Dionex). Néanmoins son efficacité peut se révéler

être un inconvénient puisque de nombreux analytes peuvent être co-extraits nécessitant une purification préalable avant analyse.

Vers des extractions plus vertes...

Si certaines techniques comme la MAE ou l'ASE ont été développées dans le but de réduire la consommation de solvants souvent toxiques ; d'autres méthodes novatrices tendent à réduire encore plus voire supprimer totalement ces produits. On peut citer l'extraction par fluide supercritique (SFE) qui utilise les propriétés supercritiques de fluides comme le CO₂ pour extraire les analytes. Mais également des techniques comme la SPME (Solid Phase Micro-extraction) où les 16 HAPs associés à des PM₁₀ piégés sur un filtre en fibres de verre téflonnées ont été extraits avec une fibre en PDMS [144]. Une utilisation des QuEChERS (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe) pour des prélèvements atmosphériques a été rapportée en 2013. En effet, Albinet et *al.* ont montré que l'utilisation de QuEChERS était équivalente en terme de recouvrement à l'utilisation de l'ASE pour extraire les HAPs associés à la phase particulaire de l'air [145]. De plus, cette extraction qui ne requiert que 7 mL d'acétonitrile semble plus sélective car la quantité d'interférents est moindre. En outre, lorsque les QuEChERS sont utilisés avec une purification d-SPE les chromatogrammes sont encore plus « propres ». En effet, les rapports signal sur bruit déterminés pour le B[g,h,i]P, l'IND et le B[a]P varient de 14 à 50 pour l'ASE et de 135 à 270 pour le couplage QuEChERS+d-SPE. Enfin la thermodésorption a également été utilisée pour extraire les HAPs des filtres. Le filtre après son prélèvement est directement introduit dans « un liner » et connecté au thermodésorbeur pour analyse. Ainsi, les HAPs associés aux PM_{2,5} (QFF) prélevés dans une atmosphère urbaine au Canada ont pu être quantifiés à des concentrations annuelles moyennes variant entre 0,02 ng.m⁻³ (FLU) et 1,64 ng.m⁻³ (IND) [146].

I.3.4. Filtration, purification et concentration de l'extrait

Suite à l'extraction il est probable que certains résidus du support solide persistent dans l'échantillon [71,140,147]. Les HAPs sont alors filtrés sur des membranes de type Téflon ou nylon car ces matériaux sont inertes et résistent aux solvants. Les membranes utilisées ont une porosité de 0,2 ou 0,45 µm.

De par la complexité de la matrice atmosphérique, une étape de purification est parfois requise afin d'éliminer une partie des analytes co-extraits pouvant interférer avec les HAPs. Comme le montre le Tableau I- 12, des phases sont utilisées pour s'affranchir des composés polaires ou pour sécher l'échantillon. La méthode EPA 610 recommande une purification sur gel de silice [148]. Des cartouches SPE (Solid Phase Extraction) remplies de phase de type C₁₈ qui possède une forte affinité pour les HAPs sont utilisées [149,150].

Les faibles concentrations en HAPs nécessitent en outre de concentrer l'extrait. Cette concentration est fréquemment effectuée en 2 étapes : 1) une préconcentration à l'évaporateur rotatif pour atteindre des volumes de l'ordre de 1-5 mL à 40 °C et sous pression réduite (à choisir en fonction

du solvant utilisé), 2) une étape de concentration moins « sévère » à température et pression atmosphérique sous flux d'azote pour obtenir un volume final de 100 à 1000 µL. Avant cette étape délicate, où les pertes des HAPs légers par volatilisation peuvent être néanmoins importantes, 50 µL de diméthylsulfoxyde (DMSO) peuvent être ajoutés [59,78].

Avec son caractère automatique, sa faible consommation de solvants et sa rapidité, l'ASE semble être une méthode d'extraction de choix pour extraire les HAPs associés aux particules de l'air. Une étape de filtration ou de purification pourra être envisagée le cas échéant. Enfin, l'extrait sera concentré en 2 étapes. Néanmoins, il est probable qu'une concentration très importante de l'échantillon soit nécessaire pour quantifier les HAPs en air intérieur.

I.3.5. Techniques d'analyses des HAPs

Comme le montre le Tableau I- 12, l'analyse quantitative des HAPs se base sur l'utilisation de 2 méthodes principales à savoir la séparation des HAPs par chromatographie en phase liquide couplée à la détection UV et/ou par fluorescence mais aussi la séparation par chromatographie en phase gazeuse couplée le plus souvent à la spectrométrie de masse. Ces 2 techniques offrent des performances comparables en termes de limite de détection.

I.3.5.1. La chromatographie liquide haute performance couplée à la détection UV ou fluorescence

Séparation en HPLC

La séparation chromatographique des 16 HAPs par HPLC est une méthode classique utilisée en routine par de nombreux laboratoires. La séparation requiert une colonne de type phase inverse, le plus souvent de type C₁₈. Les systèmes d'éluants sont souvent l'eau associée à l'acétonitrile ou au méthanol. Actuellement, un grand nombre de colonnes conçues pour la séparation des HAPs sont à disposition et adaptées au monitoring des HAPs prioritaires de la méthode 610 de l'EPA. Les colonnes polymériques permettent de séparer avec une bonne résolution les isomères à 4, 5 et 6 noyaux aromatiques. La température de la colonne est souvent réglée car une température de l'ordre de 30 °C peut améliorer la sélectivité de la séparation.

Systèmes de détection

Les détecteurs communs en HPLC pour la quantification des HAPs sont le détecteur UV-visible, le détecteur UV à barrettes de diodes (DAD) et le détecteur à fluorescence. Le Tableau I- 13 compare les performances de ces différents systèmes.

Le détecteur UV est le plus commun des détecteurs mais il atteint ses limites pour l'analyse des HAPs lorsque les concentrations sont faibles à cause de sa mauvaise sensibilité. Ainsi, le DAD est

utilisé car il peut fournir le spectre d'absorption des composés et leur comparaison à des bibliothèques peut confirmer l'identification du HAP. Néanmoins, le principe de détection est identique au détecteur UV-visible (loi de Beer-Lambert) et donne par conséquent des limites de détection du même ordre de grandeur.

Tableau I- 13 Comparaison des détecteurs UV/DAD et fluorescence

	UV - visible	UV à barette de diode (DAD)	Fluorescence
Utilisation	Universel	Universel	Spécifique
Transparence aux solvants	Oui	Oui	Oui
Particularité	-	Spectres d'absorption de chaque composé → identification	Meilleure sélectivité
Limite de détection (masse injectée)	Elevée 0.1 ng	Elevée 0.1 ng	Faible (10 à 100 fois < UV) 0.1 pg à 10 pg

Le principe de détection par fluorescence est bien plus spécifique car il se limite à une proportion limitée de molécules car toutes ne fluorescent pas. L'application se limite essentiellement aux composés aromatiques dont l'intensité de fluorescence est importante. La fluorescence est un phénomène de luminescence dont le principe est contenu dans le diagramme de Jablonsky et la relation de Planck (voir Figure I- 16). Une molécule fluorescente absorbe de l'énergie lumineuse, de longueur d'onde $\lambda_{\text{excitation}}$ qu'elle va réémettre sous forme de lumière fluorescente de longueur d'onde $\lambda_{\text{émission}}$. La fluorescence se caractérise par un retour rapide à l'état fondamental S_0 .

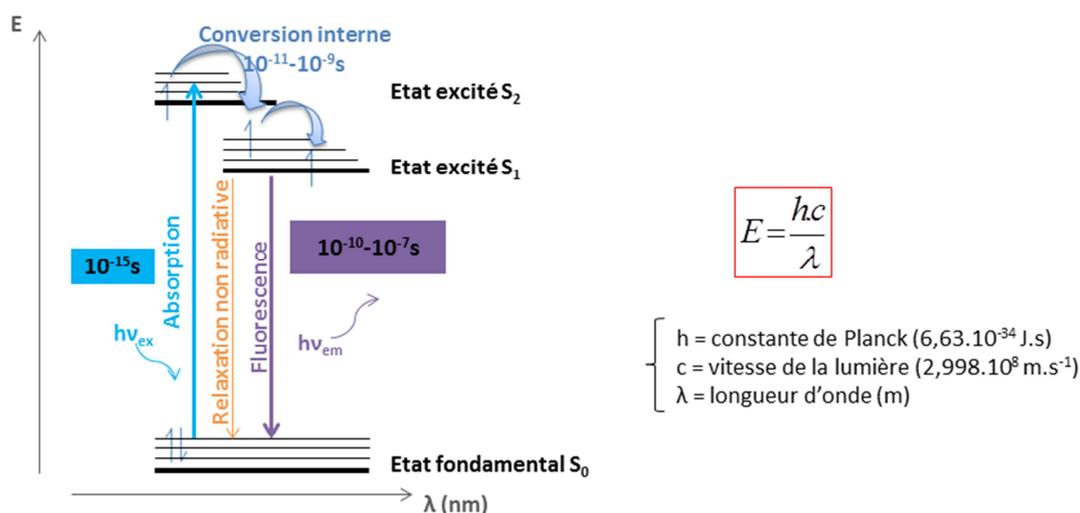


Figure I- 16 Fluorescence : diagramme de Jablonsky et relation de Planck

Ainsi en connaissant les couples $\lambda_{\text{excitation}} / \lambda_{\text{émission}}$ et les temps de rétention des différents HAPs, il est possible d'optimiser la réponse du détecteur à fluorescence pour chaque HAP. Les limites de détection atteintes sont 10 à 100 fois inférieures à la détection UV. En outre, une détection spécifique

permet de limiter les étapes de purification souvent chronophage et source d'erreurs (cf. Tableau I- 13) mais également de limiter le nombre de pics parasites sur le chromatogramme.

1.3.5.2. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse est de plus en plus répandue pour l'analyse des HAPs dans l'environnement. La séparation est fréquemment basée sur des colonnes de type 5 % phényl- 95 % PDMS (cf. Tableau I- 12). Néanmoins ces colonnes de faible polarité ne permettent pas de séparer le B[a]A du cyclopenta[c,d]pyrene, les isomères du benzofluoranthène, j, k et b ainsi que le DB[a,h]A de l'IND, avec une résolution suffisante, conduisant le plus souvent à une quantification simultanée de ces composés. Des colonnes comportant un pourcentage plus élevé de groupements phényles (env. 50 %) existent désormais sur le marché et permettent la séparation de ces molécules [150,151].

Concernant le système de détection, le spectromètre de masse est le plus souvent constitué d'un simple quadropôle, la source d'ions étant celle à impact électronique (I.2.3.2.b). L'ensemble des méthodes opèrent soit en mode full-scan, soit en mode SIM (Single Ion Monitoring) qui reste une méthode de choix de par sa sensibilité. Dans le but d'améliorer la sensibilité, ces dernières années ont pu voir émerger des techniques basées sur la GC-MS/MS pour l'analyse des HAPs [150]. Cependant, les performances d'un triple quadropôle utilisé en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) sont limitées car les HAPs possèdent des structures très stables conduisant à une faible fragmentation dans la cellule de collision. En 2014, Shang et *al.*[152] ont évalué les performances d'une méthode GC-MS/MS en mode pseudo MRM (PMRM) appliquée aux HAPs (extraits de sols) et ont cependant montré que la sensibilité et la spécificité était accrue par rapport à un simple quadropôle. De plus, aucune étape de purification préalable n'a été réalisée. Ce mode PMRM consiste à rechercher le même ion moléculaire dans les 2 quadropôles. De plus, l'ion précurseur est transféré sélectivement au second quadropôle sans fragmentation dans la cellule de collision.

Ainsi, l'excellente sélectivité des phases utilisées en HPLC permet de séparer l'ensemble des isomères des 16 HAPs de l'US-EPA. Le couplage à un détecteur à fluorescence fait de cette méthode une des plus performantes pour la quantification de ces molécules, sa grande sélectivité permettant d'éviter l'étape de purification. La GC-MS restant cependant une alternative de choix.

1.4. Objectifs de l'étude

Ce travail de thèse comporte 2 axes majeurs à savoir un axe COVs et un axe COSVs pour lequel la famille des HAPs est étudiée. Chacune de ces 2 thématiques a fait l'objet d'une part de développements de la méthode de prélèvement et d'autre part de la technique d'analyse en laboratoire. Dans un 2^{ème} temps, ces méthodes ont été appliquées sur le terrain, l'objectif étant de valider et de valoriser les développements effectués en amont au laboratoire.

Concernant les COVs, on a pu constater avec le contexte de l'étude que les méthodes développées par d'autres travaux se focalisent sur une voire deux ou trois familles de COVs différents. Il est en effet, difficile aux vues des propriétés physico-chimiques de ces molécules de développer une méthode unique. Concernant le développement analytique envisagé pour cette thèse, il est prévu d'élaborer une méthode basée sur la thermodésorption couplée à la chromatographie gazeuse afin de séparer en un seul run une cinquantaine de molécules aux propriétés diverses y compris des aldéhydes et des cétones qui sont pour le moment analysés en HPLC-UV ou qui nécessitent l'utilisation de colonnes spécifiques. Le 2^{ème} objectif est de mettre au point une technique de prélèvement basée sur de l'échantillonnage actif qui doit nous permettre de mesurer les variations temporelles des concentrations en COVs analysables par notre méthode. Enfin le 3^{ème} objectif consiste en l'application de cette méthode de prélèvement suivie d'analyses qui seront différées au laboratoire lors de la 1^{ère} campagne de mesure du projet MERMAID qui s'est déroulée dans un collège de type basse consommation. Il est prévu d'observer les variations temporelles des COVs avec notre dispositif de prélèvement.

L'axe COSVs est entièrement dédié à la mesure des concentrations en HAPs associés à la phase particulière de l'air. Le 1^{er} objectif est de transposer une méthode d'analyse « classique » de ces composés par HPLC couplée à la fluorescence. Ensuite, le choix du préleveur de particules, un impacteur à cascade à trois étages, nous a conduit à mettre au point une technique de traitement de l'échantillon qui doit nous permettre d'accéder aux concentrations des HAPs liés aux particules de l'air. Le 2^{ème} objectif consiste donc à évaluer le volume de prélèvement d'air minimal à opérer afin d'obtenir des quantités quantifiables de HAPs. Afin de valider cette méthode de prélèvement et d'analyse en air intérieur, une petite campagne de mesure dans 8 environnements alsaciens a été effectuée. Le dernier objectif rejoint celui des COVs, puisque cette méthode a également été mise en application lors de la campagne du projet MERMAID et doit permettre d'obtenir les variations temporelles des concentrations en HAPs.

Ces 2 axes se rejoignent ainsi dans le dernier chapitre où les résultats obtenus doivent être considérés comme complémentaires les uns des autres et permettent d'avoir une idée de la qualité de l'air intérieur dans les bâtiments basse consommation construits.

REFERENCES

- [1] I. Roussel, S. Frère, Retour d'expérience sur les PRQA, *Pollution atmosphérique*. 171 (2001) 363–382.
- [2] F. Guéguen, Caractérisation de l'impact des émissions industrielles de Strasbourg-Kehl sur l'environnement urbain et rural (prélèvement passif et biomonitoring): Etude des polluants organiques (PCBs), métaux et traçage isotopique sur les aérosols et biomoniteurs., Thèse de l'Université de Strasbourg, 2011.
- [3] C.W. Sweet, S.J. Vermette, Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois, *Environmental Science & Technology*. 26 (1992) 165–173. doi:10.1021/es00025a020.
- [4] K.C. Jones, P. de Voogt, Persistent organic pollutants (POPs): state of the science, *Environmental Pollution*. 100 (1999) 209–221. doi:10.1016/S0269-7491(99)00098-6.
- [5] K. Ravindra, R. Sokhi, R. Van Grieken, Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 2895–2921. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.
- [6] C. Chen, B. Zhao, Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 275–288. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.09.048.
- [7] R. Atkinson, J. Arey, S.M. Aschmann, Atmospheric chemistry of alkanes: Review and recent developments, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 5859–5871.
- [8] G. Obermeyer, S.M. Aschmann, R. Atkinson, J. Arey, Carbonyl atmospheric reaction products of aromatic hydrocarbons in ambient air, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 3736–3744. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.04.015.
- [9] R. Atkinson, Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment*. 34 (2000) 2063–2101. doi:10.1016/S1352-2310(99)00460-4.
- [10] R. Atkinson, J. Arey, Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review, *Atmospheric Environment*. 37, Supplement 2 (2003) 197–219.
- [11] WHO | WHO guidelines for indoor air quality: selected pollutants, WHO. (2010).
- [12] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air*. 13 (2003) 283–291.
- [13] P. Wargocki, D.P. Wyon, Providing better thermal and air quality conditions in school classrooms would be cost-effective, *Building and Environment*. 59 (2013) 581–589. doi:10.1016/j.buildenv.2012.10.007.
- [14] D.J. Clements-Croome, H.B. Awbi, Z. Bakó-Biró, N. Kochhar, M. Williams, Ventilation rates in schools, *Building and Environment*. 43 (2008) 362–367. doi:10.1016/j.buildenv.2006.03.018.
- [15] J. Riberon, O. Ramalho, C. Mandin, V. Cochet, Guide d'application pour la surveillance du confinement de l'air dans les établissements d'enseignement, d'accueil, de la petite enfance et d'accueil de loisirs - département Energie, Santé, Environnement du CSTB, (2012).
- [16] P. Poggi, Réglementation thermique 2012, une rupture de méthode, mais de fortes modulations des exigences de performance. 1er volet : nouveaux mécanismes et différences par rapport à la RT 2005, *Qualité Construction*. 124 (2011).

-
- [17] Journal Officiel de la République Française, Décret n°2010-1269 du 26 octobre 2010 relatif aux caractéristiques thermiques et à la performance énergétique des constructions, (2010). http://www.betcsharel.com/files/decret_2010-1269_du_26_octobre_2010.pdf.
- [18] US-EPA, Air Quality Criteria for Particulate Matter Volume I, (2004).
- [19] WHO, Lignes directrices OMS relatives à la qualité de l'air : particules, ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre, (2005).
- [20] D.-T. Tran, Identification des sources et modélisation du comportement dynamique des particules dans l'air intérieur des écoles, Thèse de l'Université de Lille 1, 2011.
- [21] K.T. Whitby, The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment* (1967). 12 (1978) 135–159. doi:10.1016/0004-6981(78)90196-8.
- [22] N. Pérez, J. Pey, X. Querol, A. Alastuey, J.M. López, M. Viana, Partitioning of major and trace components in PM₁₀–PM_{2.5}–PM₁ at an urban site in Southern Europe, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 1677–1691. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.11.034.
- [23] S. Kudo, K. Sekiguchi, K.H. Kim, K. Sakamoto, Spatial distributions of ultrafine particles and their behavior and chemical composition in relation to roadside sources, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 6403–6413. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.08.021.
- [24] N. Canha, S.M. Almeida, M. do C. Freitas, H.T. Wolterbeek, J. Cardoso, C. Pio, et al., Impact of wood burning on indoor PM_{2.5} in a primary school in rural Portugal, *Atmospheric Environment*. 94 (2014) 663–670. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.080.
- [25] V.S. Chithra, S.M. Shiva Nagendra, Indoor air quality investigations in a naturally ventilated school building located close to an urban roadway in Chennai, India, *Building and Environment*. 54 (2012) 159–167. doi:10.1016/j.buildenv.2012.01.016.
- [26] H. Fromme, J. Diemer, S. Dietrich, J. Cyrys, J. Heinrich, W. Lang, et al., Chemical and morphological properties of particulate matter (PM₁₀, PM_{2.5}) in school classrooms and outdoor air, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 6597–6605. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.047.
- [27] C.J. Weschler, H.C. Shields, Potential reactions among indoor pollutants, *Atmospheric Environment*. 31 (1997) 3487–3495. doi:10.1016/S1352-2310(97)00219-7.
- [28] B.-J. Daly, K. Schmid, M. Riediker, Contribution of fine particulate matter sources to indoor exposure in bars, restaurants, and cafes, *Indoor Air*. 20 (2010) 204–212. doi:10.1111/j.1600-0668.2010.00645.x.
- [29] Q. Zhang, R.H. Gangupomu, D. Ramirez, Y. Zhu, Measurement of Ultrafine Particles and Other Air Pollutants Emitted by Cooking Activities, *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 7 (2010) 1744–1759. doi:10.3390/ijerph7041744.
- [30] T. Glytsos, J. Ondráček, L. Džumbová, I. Kopanakis, M. Lazaridis, Characterization of particulate matter concentrations during controlled indoor activities, *Atmospheric Environment*. 44 (2010) 1539–1549. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.01.009.
- [31] S. Szidat, M. Ruff, N. Perron, L. Wacker, H.-A. Synal, M. Hallquist, et al., Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden, *Atmospheric Chemistry and Physics*. 9 (2009) 1521–1535. doi:10.5194/acp-9-1521-2009.
- [32] J. Qian, J. Peccia, A.R. Ferro, Walking-induced particle resuspension in indoor environments, *Atmospheric Environment*. 89 (2014) 464–481. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.02.035.
-

-
- [33] N. Serfozo, S.E. Chatoutsidou, M. Lazaridis, The effect of particle resuspension during walking activity to PM10 mass and number concentrations in an indoor microenvironment, *Building and Environment*. (n.d.). doi:10.1016/j.buildenv.2014.08.017.
- [34] G.S. Plumlee, T.L. Ziegler, 9.07 - The Medical Geochemistry of Dusts, Soils, and Other Earth Materials, in: H.D. Holland, K.K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, Pergamon, Oxford, 2007: pp. 1–61.
- [35] A.P. Altshuller, Review: Natural volatile organic substances and their effect on air quality in the United States, *Atmospheric Environment* (1967). 17 (1983) 2131–2165.
- [36] P. Le Cloirec, Les Composés organiques volatils (COV), *Techniques de l'Ingénieur, Environnement*. (2004) 1 –10.
- [37] WHO (World Health Organization), Copenhagen: World Health Organisation, Regional Office for Europe, Euro Reports and Studies No.111, Indoor air quality: organic pollutants, (1989). http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report19.pdf.
- [38] P. Wolkoff, G.D. Nielsen, Organic compounds in indoor air—their relevance for perceived indoor air quality?, *Atmospheric Environment*. 35 (2001) 4407–4417. doi:10.1016/S1352-2310(01)00244-8.
- [39] P. Wagner, W. Kuttler, Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere — A case study in Essen, Germany, *Science of The Total Environment*. 475 (2014) 104–115. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.026.
- [40] 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.
- [41] CITEPA - Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique, (2014). <http://www.citepa.org/fr>.
- [42] Y. An, J.S. Zhang, C.Y. Shaw, Measurements of VOC Adsorption/Desorption Characteristics of Typical Interior Building Materials, *HVAC&R Research*. 5 (1999) 297–316.
- [43] OQAI, Campagne nationale logements :état de la qualité de l'air dans les logements français_rapport final, 2007.
- [44] R.E. Dodson, J.I. Levy, J.D. Spengler, J.P. Shine, D.H. Bennett, Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 1569–1581. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.088.
- [45] B.C. Singer, H. Destailats, A.T. Hodgson, W.W. Nazaroff, Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids, *Indoor Air*. 16 (2006) 179–191. doi:10.1111/j.1600-0668.2005.00414.x.
- [46] B.C. Singer, B.K. Coleman, H. Destailats, A.T. Hodgson, M.M. Lunden, C.J. Weschler, et al., Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone, *Atmospheric Environment*. 40 (2006) 6696–6710. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.005.
- [47] A. de l'Environnement et de la M. de l'Energie ADEME, La qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments : effets, causes, prévention et gestion des pollutions - Recueil des résumés des travaux de recherche menés dans le cadre du programme PRIMEQUAL - Produits ménagers et qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires, (2013).

<http://www2.ademe.fr/servlet/getDoc?cid=96&m=3&id=90580&p1=30&ref=12441> (accessed August 19, 2014).

- [48] 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).
- [49] D.A. Sarigiannis, S.P. Karakitsios, A. Gotti, I.L. Liakos, A. Katsoyiannis, Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk, *Environment International*. 37 (2011) 743–765. doi:10.1016/j.envint.2011.01.005.
- [50] J. Hollender, F. Sandner, M. Möller, W. Dott, Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection, *Journal of Chromatography A*. 962 (2002) 175–181. doi:10.1016/S0021-9673(02)00511-3.
- [51] H. Destailats, R.L. Maddalena, B.C. Singer, A.T. Hodgson, T.E. McKone, Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 1371–1388. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.080.
- [52] 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.
- [53] C.D. Forester, J.R. Wells, Yields of carbonyl products from gas-phase reactions of fragrance compounds with OH radical and ozone, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 3561–3568.
- [54] C.J. Weschler, H.C. Shields, Production of the Hydroxyl Radical in Indoor Air, *Environmental Science & Technology*. 30 (1996) 3250–3258. doi:10.1021/es960032f.
- [55] C.J. Weschler, Indoor/outdoor connections exemplified by processes that depend on an organic compound's saturation vapor pressure, *Atmospheric Environment*. 37 (2003) 5455–5465. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.022.
- [56] C.W. Spicer, R.W. Coutant, G.F. Ward, D.W. Joseph, A.J. Gaynor, I.H. Billick, Rates and mechanisms of NO₂ removal from indoor air by residential materials, *Environment International*. 15 (1989) 643–654. doi:10.1016/0160-4120(89)90087-1.
- [57] L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, T. Prasauskas, V. Kauneliene, P. Molnar, et al., Indoor and outdoor concentrations of fine particles, particle-bound PAHs and volatile organic compounds in Kaunas, Lithuania, *Journal of Environmental Monitoring*. 13 (2011) 182–191. doi:10.1039/c0em00260g.
- [58] 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.
- [59] L. Zhu, H. Lu, S. Chen, T. Amagai, Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China, *Journal of Hazardous Materials*. 162 (2009) 1165–1170. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.150.
- [60] ATSDR - Toxicological Profile: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), 1995. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=122&tid=25> (accessed August 31, 2014).

- [61] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, Human hair as a biomarker of human exposure to persistent organic pollutants (POPs), *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 47 (2013) 84–98. doi:10.1016/j.trac.2013.02.010.
- [62] US EPA, Persistent Organic Pollutants: A Global Issue, A Global Response, (n.d.). <http://www2.epa.gov/international-cooperation/persistent-organic-pollutants-global-issue-global-response> (accessed August 31, 2014).
- [63] B. Temime, Contribution à l'étude de la partition des HAPs entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénuder annulaire, Thèse de l'Université de Provence - Aix-Marseille I, 2002.
- [64] B.L. Hemming, J.H. Seinfeld, On the Hygroscopic Behavior of Atmospheric Organic Aerosols, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40 (2001) 4162–4171. doi:10.1021/ie000790l.
- [65] S.R. McDow, M. Jang, Y. Hong, R.M. Kamens, An approach to studying the effect of organic composition on atmospheric aerosol photochemistry, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*. 101 (1996) 19593–19600. doi:10.1029/95JD01881.
- [66] S. Orecchio, S. Cannata, L. Culotta, How building an underwater pipeline connecting Libya to Sicilian coast is affecting environment: polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments; monitoring the evolution of the shore approach area of the Gulf of Gela (Italy), *Journal of Hazardous Materials*. 181 (2010) 647–658. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.061.
- [67] E. Leoz-Garziandia, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP), LSQA, Inéris, 2000. www.lcsqa.org/system/files/rapfin00hapvfinale.pdf.
- [68] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhardt, A. Oddoy, H. Rüdén, Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area, *Science of The Total Environment*. 326 (2004) 143–149. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.002.
- [69] L. Zhu, J. Wang, Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China, *Chemosphere*. 50 (2003) 611–618. doi:10.1016/S0045-6535(02)00668-9.
- [70] D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M. da C. Alvim-Ferraz, S. Morais, M. do C. Pereira, Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 1799–1808. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.018.
- [71] J. Pey, B.L. van Drooge, A. Ripoll, T. Moreno, J.O. Grimalt, X. Querol, et al., An evaluation of mass, number concentration, chemical composition and types of particles in a cafeteria before and after the passage of an antismoking law, *Particuology*. 11 (2013) 527–532. doi:10.1016/j.partic.2013.02.007.
- [72] K. Slezakova, D. Castro, M.C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM10 and PM2.5, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 6376–6382. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.015.
- [73] S. Orecchio, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 1888–1895. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.12.024.
- [74] M. Derudi, S. Gelosa, A. Sliepcevich, A. Cattaneo, R. Rota, D. Cavallo, et al., Emissions of air pollutants from scented candles burning in a test chamber, *Atmospheric Environment*. 55 (2012) 257–262. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.03.027.

- [75] K. Nikolaou, P. Masclet, G. Mouvier, Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere — A critical review, *Science of The Total Environment*. 32 (1984) 103–132. doi:10.1016/0048-9697(84)90125-6.
- [76] D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M.A.J. Harrison, R.-I. Olariu, et al., Photochemical reactions in the tropospheric aqueous phase and on particulate matter, *Chemical Society Reviews*. 35 (2006) 441–453. doi:10.1039/B510796M.
- [77] K.H. Jung, M.M. Patel, K. Moors, P.L. Kinney, S.N. Chillrud, R. Whyatt, et al., Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort, *Atmospheric Environment*. 44 (2010) 4545–4552. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.024.
- [78] T. Ohura, T. Amagai, M. Fusaya, H. Matsushita, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Environments and Factors Affecting Their Concentrations, *Environmental Science & Technology*. 38 (2004) 77–83. doi:10.1021/es030512o.
- [79] A. Jedynska, G. Hoek, M. Eeftens, J. Cyrus, M. Keuken, C. Ampe, et al., Spatial variations of PAH, hopanes/steranes and EC/OC concentrations within and between European study areas, *Atmospheric Environment*. 87 (2014) 239–248. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.01.026.
- [80] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards, *Environment International*. 37 (2011) 383–392. doi:10.1016/j.envint.2010.10.011.
- [81] P.H. Fischer, G. Hoek, H. van Reeuwijk, D.J. Briggs, E. Lebret, J.H. van Wijnen, et al., Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam, *Atmospheric Environment*. 34 (2000) 3713–3722. doi:10.1016/S1352-2310(00)00067-4.
- [82] C. Walgraeve, K. Demeestere, J. Dewulf, R. Zimmermann, H. Van Langenhove, Oxygenated polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particulate matter: Molecular characterization and occurrence, *Atmospheric Environment*. 44 (2010) 1831–1846. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.12.004.
- [83] J.N. Pitts, K.A. Van Cauwenberghe, D. Grosjean, J.P. Schmid, D.R. Fitz, W.L. Belser, et al., Atmospheric reactions of polycyclic aromatic hydrocarbons: facile formation of mutagenic nitro derivatives, *Science*. 202 (1978) 515–519.
- [84] R.M. Kamens, J. Guo, Z. Guo, S.R. McDow, Polynuclear aromatic hydrocarbon degradation by heterogeneous reactions with N₂O₅ on atmospheric particles, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*. 24 (1990) 1161–1173. doi:10.1016/0960-1686(90)90081-W.
- [85] E. Perraudin, H. Budzinski, E. Villenave, Kinetic study of the reactions of NO₂ with polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on silica particles, *Atmospheric Environment*. 39 (2005) 6557–6567. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.07.037.
- [86] R. Atkinson, J. Arey, Atmospheric chemistry of gas-phase polycyclic aromatic hydrocarbons: formation of atmospheric mutagens, *Environmental Health Perspectives*. 102 (1994) 117–126.
- [87] 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.

- [88] 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.
- [89] 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.
- [90] 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.
- [91] B. Tolnai, G. Barkó, J. Hlavay, A. Gelencsér, Evaluation of Carbopack B adsorbent for the tube-type diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration, *Analyst*. 124 (1999) 1859–1863. doi:10.1039/A907872J.
- [92] 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).
- [93] A. Tomas, H. Plaisance, N. Locoge, Mesure des COVs toxiques chlorés par échantillonnage passif, Etude LSQA-EMD. (2007).
- [94] 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>.
- [95] 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.
- [96] G. Broadway, A. Tipler, Perkin Elmer, Ozone Precursor Analysis Using a Thermal Desorption- GC System, (n.d.).
- [97] 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.
- [98] 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.
- [99] J. Gawłowski, T. Gierczak, A. Ježo, 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.
- [100] 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.
- [101] 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.

-
- [102] 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.
- [103] F. Lhuillier, O. Moulut, J.C. Protois, INRS, métrologie des polluants, Nouveaux supports pour le prélèvement de polluants atmosphériques - ND 2126 -179-00, (2000).
- [104] J. Roukos, Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures, Thèse de l'Université de Lille, 2010.
- [105] S. Król, J. Namieśnik, B. Zabiegała, α -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.
- [106] 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.
- [107] 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.
- [108] 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>.
- [109] 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).
- [110] 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.
- [111] 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.
- [112] 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.
- [113] 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.
- [114] 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.
-

- [115] 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.
- [116] 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.
- [117] 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.
- [118] 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.
- [119] 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/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11ar.pdf>.
- [120] 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.
- [121] 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.
- [122] 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.
- [123] Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Programme de recherche de l'ADEME sur les émissions atmosphériques du compostage, (2012).
- [124] C. Ammann, C. Spirig, A. Neftel, M. Steinbacher, M. Komenda, A. Schaub, Application of PTR-MS 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.
- [125] L.M. Babcock, N.G. Adams, *Advances in Gas Phase Ion Chemistry*, Elsevier, 2001.
- [126] 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.
- [127] 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.

-
- [128] M. Abdel-Salam, Aerosol sampling methods in workplace and ambient environments, *Journal of Aerosol Medicine: The Official Journal of the International Society for Aerosols in Medicine*. 19 (2006) 434–455. doi:10.1089/jam.2006.19.434.
- [129] A. Li, T.M. Schoonover, Q. Zou, F. Norlock, L.M. Conroy, P.A. Scheff, et al., Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: Concentrations and influencing factors, *Atmospheric Environment*. 39 (2005) 3491–3501. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.02.029.
- [130] J. Masih, A. Masih, A. Kulshrestha, R. Singhvi, A. Taneja, Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 190–198. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.017.
- [131] I. El Haddad, N. Marchand, J. Dron, B. Temime-Roussel, E. Quivet, H. Wortham, et al., Comprehensive primary particulate organic characterization of vehicular exhaust emissions in France, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 6190–6198. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.001.
- [132] B. Temime-Roussel, A. Monod, C. Massiani, H. Wortham, Evaluation of an annular denuder for atmospheric PAH partitioning studies—2: evaluation of mass and number particle losses, *Atmospheric Environment*. 38 (2004) 1925–1932. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.01.006.
- [133] B. Temime-Roussel, A. Monod, C. Massiani, H. Wortham, Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies—1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHS, *Atmospheric Environment*. 38 (2004) 1913–1924.
- [134] M. Possanzini, V. Di Palo, P. Gigliucci, M.C.T. Scianò, A. Cecinato, Determination of phase-distributed PAH in Rome ambient air by denuder/GC-MS method, *Atmospheric Environment*. 38 (2004) 1727–1734. doi:10.1016/j.atmosenv.2003.12.024.
- [135] H. Fromme, A. Oddoy, M. Piloty, M. Krause, T. Lahrz, Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train, *Science of The Total Environment*. 217 (1998) 165–173. doi:10.1016/S0048-9697(98)00189-2.
- [136] K.H. Jung, B. Liu, S. Lovinsky-Desir, B. Yan, D. Camann, A. Sjodin, et al., Time trends of polycyclic aromatic hydrocarbon exposure in New York city from 2001 to 2012: Assessed by repeat air and urine samples, *Environmental Research*. 131 (2014) 95–103. doi:10.1016/j.envres.2014.02.017.
- [137] L.-Y. Lin, I.-J. Liu, H.-C. Chuang, H.-Y. Lin, K.-J. Chuang, Size and composition effects of household particles on inflammation and endothelial dysfunction of human coronary artery endothelial cells, *Atmospheric Environment*. 77 (2013) 490–495.
- [138] A. Robache, F. Mathe, J.C. Galloo, LSQA - EMD, Prélèvement et analyse des métaux dans les particules en suspension dans l'air ambiant, 2001.
- [139] J.M. Delgado-Saborit, N.J. Aquilina, C. Meddings, S. Baker, S. Vardoulakis, R.M. Harrison, Measurement of Personal Exposure to Volatile Organic Compounds and Particle Associated PAH in Three UK Regions, *Environmental Science & Technology*. 43 (2009) 4582–4588. doi:10.1021/es9005042.
- [140] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmospheric Environment*. 65 (2013) 205–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.050.
- [141] J. Cristale, F.S. Silva, G.J. Zocolo, M.R.R. Marchi, Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil, *Environmental Pollution*. 169 (2012) 210–216.
-

- [142] J. He, R. Balasubramanian, Determination of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Accelerated Solvent Extraction, *Analytical Letters*. 42 (2009) 1603–1619. doi:10.1080/00032710902993886.
- [143] S. Masala, T. Ahmed, C. Bergvall, R. Westerholm, Improved efficiency of extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the National Institute of Standards and Technology (NIST) Standard Reference Material Diesel Particulate Matter (SRM 2975) using accelerated solvent extraction, *Anal Bioanal Chem*. 401 (2011) 3305–3315. doi:10.1007/s00216-011-5446-9.
- [144] J.M. Vaz, Screening direct analysis of PAHS in atmospheric particulate matter with SPME, *Talanta*. 60 (2003) 687–693. doi:10.1016/S0039-9140(03)00144-9.
- [145] A. Albinet, S. Tomaz, F. Lestremau, A really quick easy cheap effective rugged and safe (QuEChERS) extraction procedure for the analysis of particle-bound PAHs in ambient air and emission samples, *Science of The Total Environment*. 450–451 (2013) 31–38.
- [146] L.C. Ding, F. Ke, D.K.W. Wang, T. Dann, C.C. Austin, A new direct thermal desorption-GC/MS method: Organic speciation of ambient particulate matter collected in Golden, BC, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 4894–4902. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.07.016.
- [147] M. Tiwari, S.K. Sahu, R.C. Bhangare, P.Y. Ajmal, G.G. Pandit, Estimation of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with size segregated combustion aerosols generated from household fuels, *Microchemical Journal*. 106 (2013) 79–86. doi:10.1016/j.microc.2012.05.008.
- [148] US-EPA, METHOD 610—Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, (n.d.). http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/organics/upload/2007_07_10_methods_method_organics_610.pdf.
- [149] P.R. Kootstra, M.H.C. Straub, G.H. Stil, E.G. van der Velde, W. Hesselink, C.C.J. Land, Solid-phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples, *Journal of Chromatography A*. 697 (1995) 123–129. doi:10.1016/0021-9673(94)01051-F.
- [150] N. Barco-Bonilla, R. Romero-González, P. Plaza-Bolaños, J.L. Fernández-Moreno, A. Garrido Frenich, J.L. Martínez Vidal, Comprehensive analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using stir bar sorptive extraction and gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*. 693 (2011) 62–71. doi:10.1016/j.aca.2011.03.010.
- [151] K. Lynam, PAH Analyses with High Efficiency GC Columns: Column Selection and Best Practices, Note D'application Agilent Technologies. (2010).
- [152] D. Shang, M. Kim, M. Haberl, Rapid and sensitive method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils using pseudo multiple reaction monitoring gas chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*. 1334 (2014) 118–125.

CHAPITRE II : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre sont présentés les développements réalisés en vue de la mise au point des techniques d'échantillonnage, de préparation de l'échantillon et d'analyses pour les différents COVs et les HAPs ciblés. La première partie de ce chapitre concerne le développement d'une méthode d'analyse pour les COVs ainsi que l'optimisation des paramètres d'échantillonnage. Etant donné que l'humidité relative et la température en air intérieur varient le plus souvent respectivement entre 40-70 % et 18-22 °C et que, dans cette gamme, ces paramètres influencent peu les performances de la méthode TO-17 de l'US-EPA [1] ; l'influence de ces paramètres n'a pas été étudié dans ce travail. La seconde partie, quant à elle, est dédiée au développement de la procédure analytique pour le prélèvement et la quantification des HAPs comprenant le traitement de l'échantillon et le développement de la méthode d'analyse.

II.1. Echantillonnage et analyses des COVs dans l'air

Les développements analytiques ont été menés afin de mettre au point l'analyse de 52 espèces sélectionnées parmi 152 identifiées lors de la précampagne de mesures du projet MERMAID dans des établissements scolaires énergétiquement performants en France (cf. chapitre IV). Il s'agit de composés appartenant à différentes familles chimiques à savoir 11 alcanes, 13 alcènes dont les tri- et tetrachloroéthènes, 1 alcyne, 15 composés monoaromatiques, 5 aldéhydes, 2 cétones et 5 monoterpènes. Ces composés ont été choisis en fonction de leur concentration dans l'air ainsi que de leur potentiel toxique pour la santé mais également en fonction de la possibilité de les analyser par les techniques analytiques envisagées. Le Tableau II- 1 regroupe les composés ciblés et l'annexe I-1 présente leurs structures.

Tableau II- 1 Liste des composés ciblés

<i>Famille</i>	<i>Composé</i>	<i>Famille</i>	<i>Composé</i>	<i>Famille</i>	<i>Composé</i>	<i>Famille</i>	<i>Composé</i>
Composés Monoaromatiques	Benzène	Alcyne	Acétylène	Alcanes	Ethane	Aldéhydes	Acroléine
	Toluène		Ethène		Propane		Propanal
	Ethylbenzène	Propène	Isobutane		Butanal		
	m-Xylène	1-Butène	n-Butane		Pentanal		
	p-Xylène	1,3-Butadiène	Isopentane		Hexanal		
	o-Xylène	Cis-2-butène	n-Pentane		Cétones	Acétone	
	Styrène	Trans-2-butène	n-Hexane			2-Butanone	
	1,3,5-Triméthylbenzène	Alcènes	1-Pentène		n-Heptane	Monoterpènes	α -Pinène
	1,2,4-Triméthylbenzène		Cis-2-pentène		Isooctane		Camphène
	1,2,3-Triméthylbenzène		Trans-2-pentène		Octane		β -Pinène
	Chlorobenzène		Isoprène		Undecane		3-Carène
	1,3-Dichlorobenzène		1-Hexène				d-Limonène
	1,4-Dichlorobenzène		Trichloroéthène				
	1,2-Dichlorobenzène		Tetrachloroéthène				
	1,2,4,-Trichlorobenzène						

II.1.1. Dispositifs analytiques : principe et fonctionnement

Les systèmes utilisés pour le développement des méthodes sont :

- Un système de thermodésorption pour la concentration et l'injection des COVs,
- Un chromatographe en phase gazeuse équipé d'une colonne adaptée à leur séparation,
- Un système de détection universel, le détecteur à Ionisation de Flamme (FID) et un Spectromètre de Masse (MS),
- Un analyseur transportable dédié à la mesure en continu des BTEX.

L'objectif principal de cette étude est d'élaborer une méthode permettant l'analyse des 52 COVs à partir de tubes d'adsorbant directement compatibles avec l'unité de thermodésorption. Les photographies des instruments sont présentées en Figure II- 1. Les systèmes analytiques et leurs fonctionnements sont décrits dans les sous-paragraphes suivants. Dans cette partie figurent également les choix techniques ainsi que les résultats des optimisations qui ont permis d'obtenir et de valider la méthode finale.

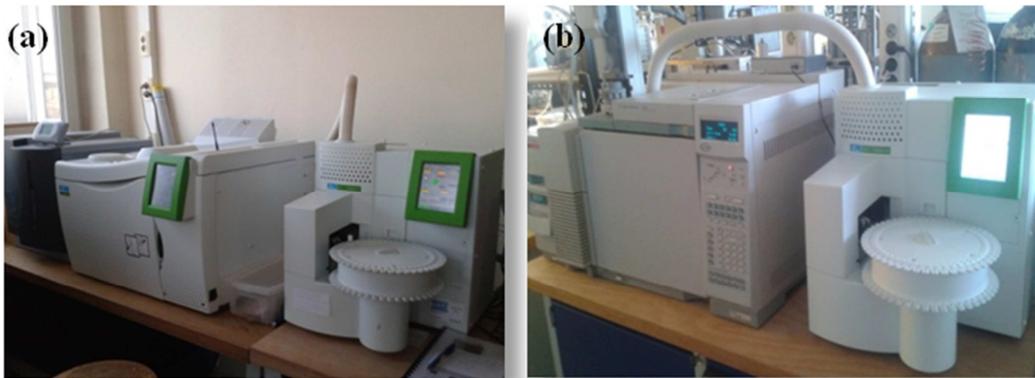


Figure II- 1 Instruments analytiques pour l'analyse des COVs : (a) Unité de thermodésorption GC-FID, (b) Unité de thermodésorption GC-MS

II.1.1.1. La thermodésorption

II.1.1.1.a) 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 II- 2). 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 [1]) assure le transfert rapide des analytes en tête de colonne afin de limiter leur diffusion.

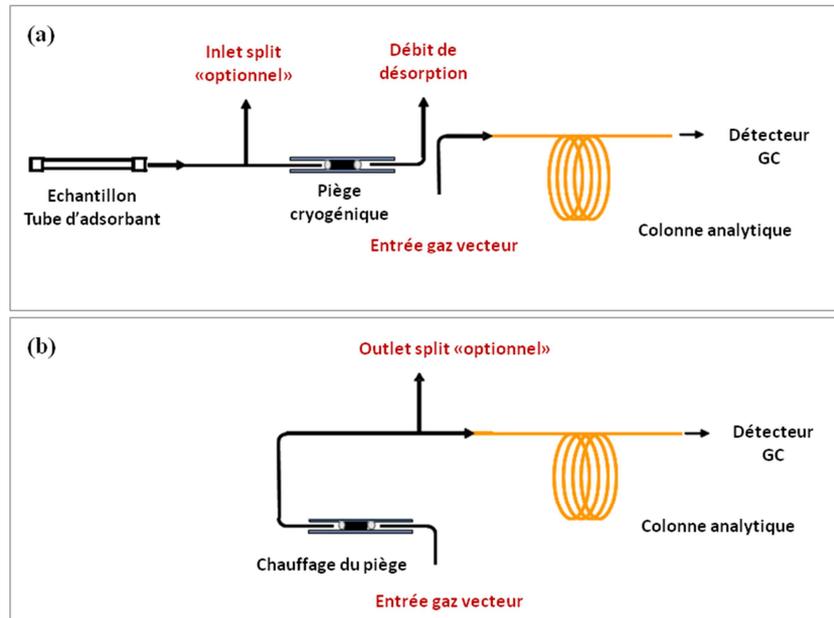


Figure II- 2 Principe schématique de la thermodésorption : (a) Désorption de l'échantillon et transfert sur le piège, (b) Chauffage du piège et transfert en tête de colonne GC (d'après le guide « ATD Quickstart » de Perkin Elmer)

L'unité de thermodésorption Turbomatrix ATD 350 (Automated Thermal Desorber) commercialisée par Perkin Elmer est un système polyfonctionnel qui permet l'analyse d'échantillons d'air prélevés au préalable sur un adsorbant (principe même de la thermodésorption) aussi appelé mode de désorption de tubes ou « 2-stage-desorb ». En outre, par l'intermédiaire de son mode « on-line », il est possible d'échantillonner directement des polluants gazeux en les piégeant directement sur le piège placé à basse température. Ce mode « on-line », détaillé dans le paragraphe II.1.1.1.b), donne ainsi accès à l'analyse de gaz étalons générés à partir de bouteilles, à l'analyse directe de COVs présents dans l'air, ou encore à l'analyse de canisters.

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. Ces points seront traités dans la partie II.1.1.1.c) Optimisation des paramètres.

II.1.1.1.b) Mesures en mode-online et principe de la génération des étalons gazeux

Le mode « on-line »

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 II- 3, 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 (voir II.1.1.1.c) Optimisation des paramètres), 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.

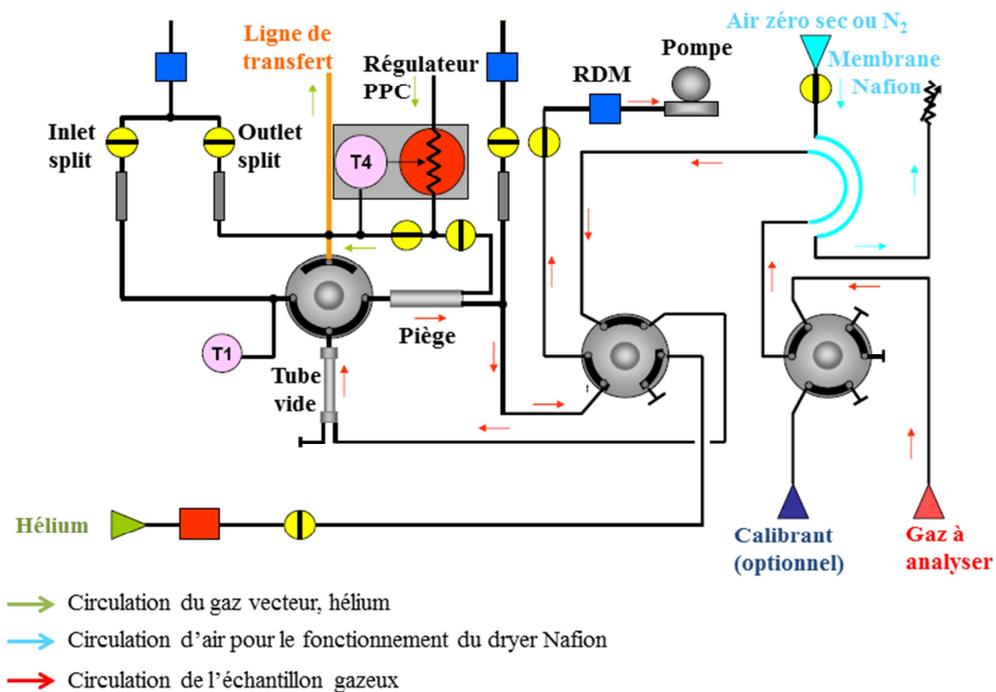


Figure II- 3 Echantillonnage de l'air en mode « on-line » : schéma technique de l'ATD 350 de Perkin Elmer (schéma adapté du guide « Ozone precursor System », Perkin Elmer)

Comme indiqué sur la Figure II- 3, 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 [2,3]. 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

[3,4]. 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.

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.

Le mélange des 6 BTEX a été utilisé uniquement pour l'étude qui fait l'objet du paragraphe II.1.2. 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 EL-Flow® (Bronkhorst) et est présenté en Figure II- 4.

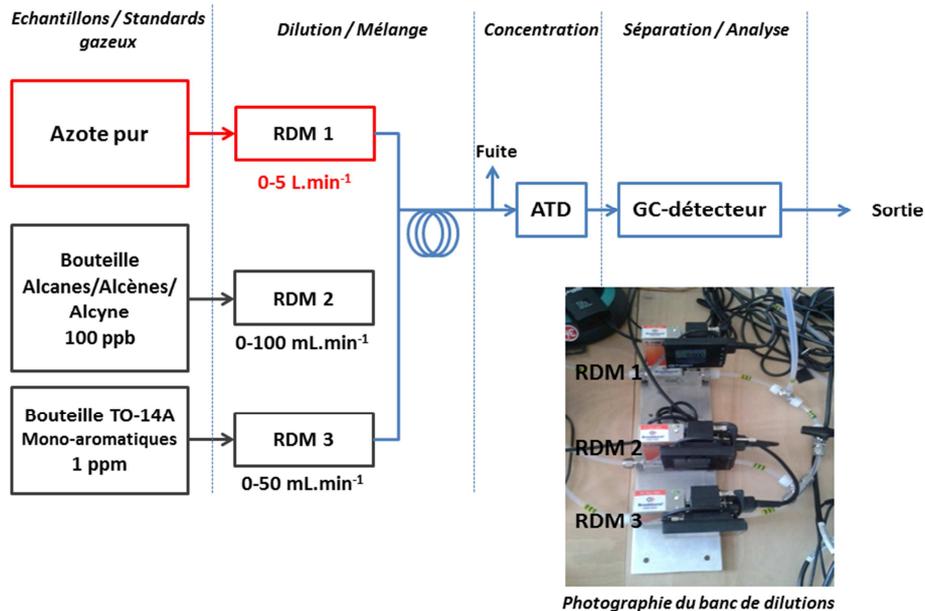


Figure II- 4 Schéma et photographie du banc de dilution des standards gazeux utilisé pour le développement de la méthode d'analyse des 52 COVs

Différentes gammes dynamiques de RDM sont utilisées : 0-5 L.min⁻¹ pour l'azote, 0-100 mL.min⁻¹ pour les 6 BTEX et le mélange d'alcanes, d'alcènes et alcyne, 0-50 mL.min⁻¹ pour le mélange TO-14A de monoaromatiques et 0-30 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 mL.min⁻¹.

Evaluation de l'erreur sur les concentrations de COVs générées :

L'incertitude relative sur la concentration finale $\frac{\Delta C_{finale}}{C_{finale}}$ s'exprime en fonction des erreurs sur les

débits générés par les RDM :

$$\frac{\Delta C_{finale}}{C_{finale}} = \frac{\Delta D_{gaz}}{D_{gaz}} + \frac{\Delta D_{total}}{D_{total}} + \frac{\Delta C_{gaz}}{C_{gaz}} \quad (II-1)$$

avec :

$\frac{\Delta C_{gaz}}{C_{gaz}}$, l'incertitude relative de la bouteille de gaz étalon (erreur sur la concentration)

$\frac{\Delta D_{total}}{D_{total}} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta D_i}{\sum_{i=1}^n D_i} = \frac{\Delta D_{azote} + \Delta D_{monoaromatiques} + \Delta D_{alcanes, alcènes}}{D_{azote} + D_{monoaromatiques} + D_{alcanes, alcènes}}$, incertitude relative sur la dilution

$\frac{\Delta D_{gaz}}{D_{gaz}} = \frac{0,005 D_{gaz} + 0,001 D_{max}}{D_{gaz}}$, incertitude relative sur la concentration générée pour la bouteille de gaz

considérée.

0,005 = précision sur la mesure du RDM

0,001 = précision sur la pleine échelle du RDM

D_{max} , valeur maximale de débit délivrable par le RDM

II.1.1.1.c) Optimisation des paramètres

L'étape de thermodésorption représente une des étapes clé de la méthode analytique puisqu'elle conditionne le transfert des composés dans le système. Ainsi, l'extraction des composés doit être quantitative. Pour ce faire, un certain nombre de paramètres peuvent être optimisés. Pour cette étude, le choix du piège, de sa durée et de sa température de chauffage ainsi que les débits de split ont été choisis indépendamment du mode d'analyse employé («on-line» ou 2-stage-desorb). Certains paramètres spécifiques des modes disponibles sur l'ATD ont ensuite été optimisés séparément, à savoir le débit et la durée d'échantillonnage pour le mode « on-line », et la température, la durée et le débit de désorption pour le mode 2-stage-desorb.

Choix du piège et paramètres de désorption :

Le choix de l'adsorbant constituant le piège est déterminant car c'est lui qui va permettre de piéger les analytes ciblés. L'adsorbant du piège doit être de composition équivalente à celui utilisé pour l'échantillonnage d'air. Etant donné nos objectifs, à savoir d'analyser une large gamme de COVs aux propriétés diverses, nous nous sommes décidés pour un piège de type « Air Monitoring Trap » (Perkin Elmer) qui contient 2 lits d'adsorbants : un carbone graphitisé permettant de piéger les molécules comportant entre 6 et 12 carbones et un tamis moléculaire en carbone pour piéger les molécules légères (de 2 à 6 carbones). Le schéma et la photographie du piège sont présentés en Figure II- 5. La justification de ce choix est mentionnée dans le premier chapitre de cette thèse.

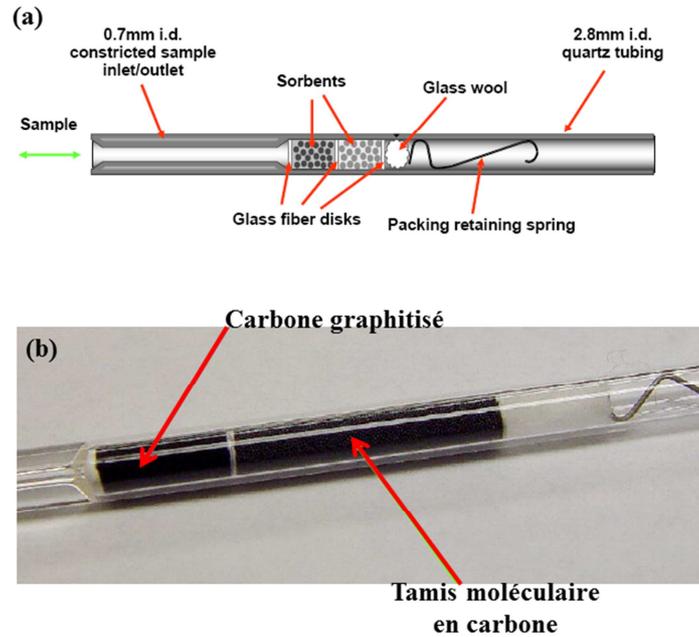


Figure II- 5 Composition du piège : (a) Schéma descriptif, (b) Photographie du « Air Monitoring Trap » (d'après le guide « Ozone precursor System », Perkin Elmer)

Lors de la désorption du piège, la durée doit être suffisamment longue pour désorber la totalité mais suffisamment courte pour éviter la diffusion des analytes [1]. La température de désorption du piège cryogénique a été fixée à 300 °C pendant 5 min. Il a toutefois été vérifié qu'aucun effet mémoire ne subsistait après analyse des composés ciblés avec ces paramètres de désorption du piège. Pour ce faire, une injection en mode « trap test » a été réalisée afin de vérifier la propreté du piège après injection de standards concentrés. Le piège a été chauffé dans les conditions classiques d'analyse (de -30 à 300 °C maintenue pendant 5 min, pente de 40 °C.s⁻¹) afin de désorber les résidus éventuels ; puis s'en suit une analyse chromatographique selon la même méthode. L'hypothèse de la présence d'un effet mémoire a été écartée à partir du moment où les résidus présents dans les analyses étaient, soit absents, soit équivalents aux profils des blancs analytiques.

Choix des débits de split :

Afin d'éviter tout phénomène de saturation du piège, de la colonne analytique, du détecteur ou encore de limiter la présence d'eau dans le système [1], il est possible de ne pas injecter la totalité de l'échantillon en appliquant soit un débit d'inlet split qui intervient lors de la 1^{ère} désorption, soit un débit d'outlet split intervenant lors de la 2^{ème} désorption, soit en appliquant les 2 conjointement [5]. Cependant, l'utilisation d'un seul split (souvent l'outlet split) donne généralement une meilleure précision que le double split. L'erreur générée lors de l'utilisation du double split est en effet, 2 fois plus importante.

Lors de la 1^{ère} désorption, les analytes sont transférés du tube vers le piège froid dans un flux de gaz vecteur. Il est alors envisageable d'utiliser un débit d'inlet split pour limiter la quantité d'analytes transférée sur le piège :

- Sans utilisation du débit d'inlet split, la totalité de l'échantillon est transférée sur le piège froid et on a :

$$\text{Flux traversant le tube} = \text{Flux traversant le piège} = \text{Flux de désorption}$$

Notons que, d'après le constructeur (Perkin Elmer), un débit de désorption minimal de 10 mL.min⁻¹ est nécessaire ; les valeurs usuelles variant entre 20 et 80 mL.min⁻¹.

- L'utilisation d'un débit d'inlet split donne quant à elle :

$$\text{Flux traversant le tube} = \text{Flux traversant le piège (Flux de désorption)} + \text{débit d'inlet split}$$

Dans cette configuration, seule une partie de l'échantillon est transférée sur le piège froid, réduisant donc la sensibilité. Toutefois, ce paramètre est souvent utilisé pour éviter la pénétration de l'eau sur le piège dans le cas d'échantillons très humides, en combinant des débits de désorption faibles avec des débits traversant le tube élevés [1].

Le débit d'outlet split intervient lors de la 2^{ème} désorption c'est-à-dire le transfert des analytes du piège vers la colonne chromatographique afin d'augmenter le débit au travers du piège et ainsi d'en accélérer sa désorption. On obtient dans ce cas :

$$\text{Flux traversant le piège} = \text{Débit de la colonne} + \text{Débit d'outlet split}$$

Le débit minimum traversant le piège suggéré par le constructeur varie entre 2-3 mL.min⁻¹ mais des valeurs plus élevées peuvent permettre d'obtenir des pics plus fins du fait d'une thermodésorption plus rapide. La quantité d'analytes transférée vers la colonne analytique est évaluée de la manière suivante :

Pendant la 1^{ère} désorption :

$$\text{Flux traversant le tube} = \text{Flux traversant le piège} = \text{Flux de désorption} \quad (\text{II-2})$$

Pendant la 2^{ème} désorption :

$$\text{Flux traversant le piège} = \text{Débit de la colonne} + \text{débit d'outlet split} \quad (\text{II-3})$$

Ainsi, la fraction d'échantillon injectée en tête de colonne chromatographique est donnée par :

$$\frac{\text{Débit de la colonne}}{\text{Flux traversant le piège lors de la 2^{ème} désorption}} \quad (\text{II-4})$$

Finalement, le pourcentage de composés introduits dans la colonne chromatographique est :

$$\% \text{ Composés injectés} = \frac{\text{Débit de la colonne}}{\text{Débit de la colonne} + \text{Outlet split}} \times 100 \quad (\text{II-5})$$

Pour cette étude, le choix d'utiliser le débit d'outlet split a été fait dans le but d'améliorer les performances de désorption du piège. Ces optimisations font notamment l'objet du paragraphe II.1.2. L'utilisation du débit d'inlet split n'a pas été envisagée car les échantillons ont été prélevés dans des milieux peu humides avec des adsorbants hydrophobes. De plus, les seuils de concentrations relevés en air intérieur ou extérieur ne nécessitent pas l'utilisation d'un double split.

Débit et durée d'échantillonnage (mode « on-line ») :

Le volume total échantillonné a été fixé à 500 mL évitant ainsi d'atteindre le volume de perçage des analytes au travers du tube. Rappelons que le volume de perçage correspond au volume d'échantillonnage maximal assurant un transfert quantitatif des composés prélevés sur une masse d'adsorbant donnée maintenue à une température donnée. Au-delà de ce volume, les analytes adsorbés migrent de l'entrée jusqu'à la sortie du tube. Afin de s'assurer de ne pas atteindre ces conditions limites avec le piège choisi, un échantillonnage de 500 mL semble raisonnable selon les données indiquées par la méthode TO-17 de l'US-EPA. A titre de rappel, par mesure de sécurité, on introduit communément de la notion de Safe Sampling Volume (SSV) correspondant à environ 50 ou 66 % du volume de perçage [1].

Finalement, le débit optimal choisi est de 25 mL.min⁻¹ pour une durée d'échantillonnage de 20 min (soit 500 mL). Ces paramètres proviennent également d'une étude antérieure à cette thèse réalisée au laboratoire.

Température, débit et durée de désorption des tubes (mode 2-stage-desorb) :

Que ce soit lors du chauffage du piège ou lors de la désorption des tubes, la température de désorption optimale doit assurer une désorption complète des composés sans pour autant conduire à la dégradation des COVs. La valeur optimale a été évaluée en faisant varier la température de désorption (220, 250, 280, 300, 320 et 350°C) et en enregistrant les aires des pics des différents composés.

Afin de conserver une homogénéité entre les modes on-line et 2-stage-desorb, le débit de désorption des tubes a été fixé à 25 mL.min⁻¹, valeur du débit d'échantillonnage du standard gazeux en mode « on-line ». D'ailleurs la méthode TO-17 de l'US-EPA préconise un débit minimal proche de 30 mL.min⁻¹ [1].

La durée de désorption permet d'une part le transfert quantitatif des analytes mais également de limiter voire supprimer l'effet mémoire sur le piège ou le tube. Une fois les températures de désorption des tubes et du piège fixées, il a été vérifié qu'aucun effet mémoire ne persistait sur le piège et sur les tubes. Ces paramètres ont été évalués de la manière suivante :

- En chauffant le piège dans les conditions classiques d'analyse afin de désorber les résidus éventuels (mode « trap test »).
- En analysant le tube une 2^{ème} fois tout de suite après son analyse afin de désorber les résidus éventuels.

De la même manière que pour le piège, l'hypothèse de la présence d'un effet mémoire a été écartée à partir du moment où les résidus présents dans les analyses étaient, soit absents, soit équivalents aux profils des blancs analytiques.

II.1.1.2. La chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection à ionisation de flamme (GC-FID)

Le chromatographe en phase gazeuse Clarus® 580 (Perkin Elmer) est équipé de 2 colonnes et de 2 détecteurs. Cette chaîne analytique est munie d'un système de commutation, le Dean switch, permettant d'utiliser une ou deux colonnes chromatographiques reliées en série. Son principe de fonctionnement est décrit en Annexe II-2 et le schéma de la chaîne analytique est présenté en Figure II- 6. Les colonnes choisies pour cette étude ont été sélectionnées car elles rendent possible la séparation d'une large gamme de COVs de faible polarité :

- Colonne 1 : une colonne adaptée à la séparation des hydrocarbures légers comprenant 2 à 6 carbones : Restek Rt®-Q-BOND, 100 % divinylbenzène, 30 m × 0,32 mm ID × 10 µm (épaisseur de film).
- Colonne 2 : une colonne apolaire permettant la séparation d'une large gamme de COVs : Perkin Elmer Elite-1, 100 % Polydiméthylsiloxane, 60 m × 0,25 mm ID × 0,25 µm (épaisseur de film). Elle est utilisée pour séparer les composés les plus lourds (≥ 6 carbones).

Après une première séparation sur la colonne Elite-1, le système de commutation permet de diviser l'échantillon en 2 fractions en fonction des propriétés des analytes. Au niveau du Dean switch, les COVs sont soit conduits en tête de la colonne Rt®-Q-BOND afin de séparer les COVs légers qui sont les premiers à sortir de la colonne Elite-1 ; soit conduits vers le détecteur FID 1, par l'intermédiaire d'un restricteur (Figure II- 6). Le débit d'hélium traversant le système est maintenu à 1,2 mL.min⁻¹.

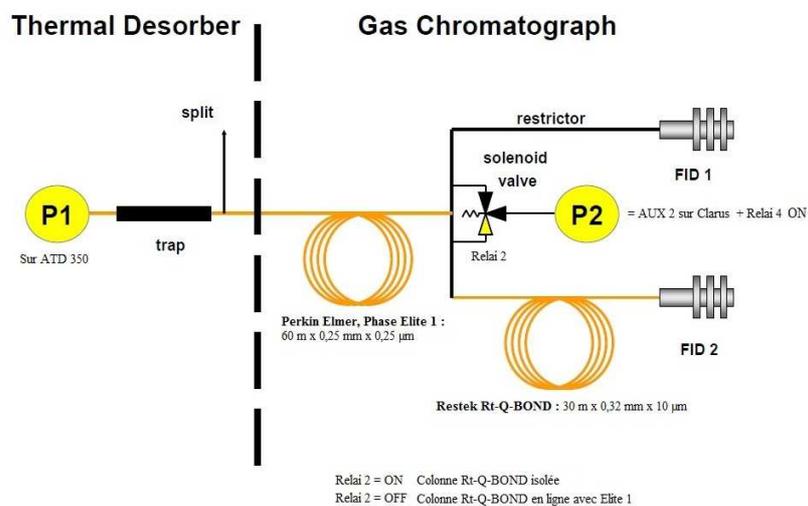


Figure II- 6 Schéma de la chaîne analytique ATD-GC-FID avec les 2 colonnes (Perkin Elmer)

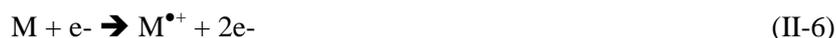
En sortie de chacune des 2 colonnes, les COVs sont détectés par un FID menant ainsi à deux chromatogrammes distincts. Les détecteurs sont alimentés par 40 mL.min⁻¹ d'hydrogène et 400 mL.min⁻¹ d'air pur synthétique ; la température de flamme étant maintenue à 250 °C. L'identification des COVs est basée sur la correspondance des temps de rétention.

Cependant, le FID étant un détecteur quasi-universel, la spectrométrie de masse a été utilisée en complément de cette méthode afin de confirmer la présence des composés recherchés.

II.1.1.3. La chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS)

La chaîne analytique est équipée d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890 N Network couplé à un spectromètre de masse Agilent 5973 Network MSD. La colonne de ce système est une Agilent DB-5MS, 60 m × 0,25 mm × 1 µm, constituée à 95 % de groupements diméthylpolysiloxanes et à 5% de groupements phényles. Comme précédemment, cette colonne apolaire est appropriée pour la séparation des COVs étudiés. Idéalement, la composition des phases des instruments GC-FID et GC-MS auraient dû être identique mais la colonne DB-5MS reste une phase peu polaire et l'ordre d'élution des composés est conservé. Cette colonne, initialement en place sur le système, a donc été conservée. Dans un souci d'homogénéité entre ces 2 chaînes analytiques le débit d'hélium traversant le système est également maintenu à 1,2 mL.min⁻¹.

Concernant le détecteur, la source d'ionisation est une source à impact électronique (EI) dont l'énergie d'ionisation est fixée à 70 eV. Cette source est très répandue. Le principe d'ionisation repose sur un faisceau d'électrons très énergétique généré par un filament qui va provoquer l'ionisation des molécules qui vont le traverser selon l'équation suivante :



Le radical cation formé $M^{\bullet+}$ est appelé ion moléculaire. La source à impact électronique est classée parmi les sources « dures » puisqu'elle va générer de nombreux fragments. En effet, à partir de cet ion moléculaire, il est possible de générer d'autres fragments de masses inférieures, appelés ions fragments. Ces ions sont ensuite conduits, via un réseau de lentilles, dans l'analyseur où, sous l'effet d'un champ électrique, les ions chargés vont être séparés en fonction de leur rapport masse sur charge (m/z). Dans notre cas, l'analyseur est un simple quadropôle. En sortie de ce dernier, les ions sont collectés par le détecteur, un multiplicateur d'électrons à dynodes, et le signal est exprimé en abondance relative. Le multiplicateur d'électrons est le détecteur le plus fréquent, il possède une bonne sensibilité avec une forte amplification due à la formation d'électrons secondaires par le biais des dynodes. Toutefois, sa durée de vie est limitée. Pour cette étude, le spectromètre de masse a été utilisé en mode full scan et en mode SIM (Single Ion Monitoring).

II.1.1.4. L'analyseur de BTEX transportable (GC-PID)

En plus des instruments « off-line » présentés précédemment, un appareil de chromatographie en phase gazeuse transportable avec un détecteur par Photoionisation (GC-PID) (Gas Chromatograph Series 8900 de Baseline-Mocon, Inc.) a été utilisé. Ce dernier est spécialement conçu pour le suivi des concentrations en BTEX. Afin d'assurer sa portabilité, son poids est réduit à 13.6 kg et ses dimensions à 44,70 cm × 41,24 cm × 23,48 cm. Le gaz vecteur utilisé est l'azote de qualité 6.0 (pureté $\geq 99,9999$ %, Messer). Il est cependant envisageable d'utiliser un générateur d'hydrogène afin d'être autonome sur le terrain. La méthode d'analyse développée par le revendeur de l'appareil permet d'analyser les 6 BTEX avec un pas de temps de 12 min en mode isocratique à 85°C. Le volume de la boucle d'injection est de 300 μ L et le débit de la colonne est de 21 mL.min⁻¹. La composition de la colonne utilisée est 100 % PEG (Polyéthylène glycol) et a pour dimensions 40 m × 0,53 mm ID × 1 μ m. Les limites de détection définies par le constructeur sont de l'ordre de <0.05ppb pour le benzène ; et <0.1ppb pour le toluène, éthylbenzène et xylènes. Un cliché de l'analyseur de BTEX est présenté en Figure II- 7.



Figure II- 7 Analyseur transportable de BTEX (GC-PID)

II.1.2. Comparaison des performances de systèmes analytiques appliqués à l'étude du mélange de BTEX : choix de la méthode

Ce travail a fait l'objet d'une publication parue dans le journal Talanta en 2014 [6].

II.1.2.1. Contexte de l'étude

Dans cette étude, l'objectif était d'étudier et de comparer les performances des différents outils analytiques disponibles au laboratoire à savoir le GC-PID transportable, l'ATD-GC-FID et l'ATD-GC-MS présentés précédemment. Le résultat de cette étude comparative devant nous permettre de choisir la méthode analytique la plus adaptée au suivi des 52 COVs ciblés. Ce travail préliminaire a été réalisé à partir d'un mélange de COVs connus : les 6 BTEX. Ces outils ont été comparés en termes de séparation, de limite de détection (LOD) et de quantification (LOQ), de reproductibilité, de durée d'analyse, etc.

De plus, étant donné la diversité des familles chimiques étudiées, il était difficile d'obtenir les 52 références nécessaires à l'étalonnage sous un même état à température ambiante, à savoir gazeux ou liquide, avec une garantie de stabilité. Il a donc été envisagé de réaliser conjointement un étalonnage gazeux *via* le mode « on-line » de l'ATD et un étalonnage liquide, obtenu suite au dépôt, ou dopage, de standards liquides sur les tubes d'adsorbant.

Cette étude comparative a été réalisée sur un mélange des 6 BTEX disponibles à la fois en standards gazeux et en références liquides. En effet, il s'avérait essentiel de s'assurer au préalable que les systèmes d'injection, « on-line » et désorption de tubes, donnaient des résultats similaires en termes d'étalonnage. Ainsi, cette étude inclut également une comparaison des performances analytiques obtenues avec les différents modes d'injection disponibles sur l'ATD à savoir le mode « on-line » et le mode de désorption de tubes (2-stage-desorb).

Le « graphical abstract » qui illustre l'article est présenté en Figure II- 8 ci-dessous :

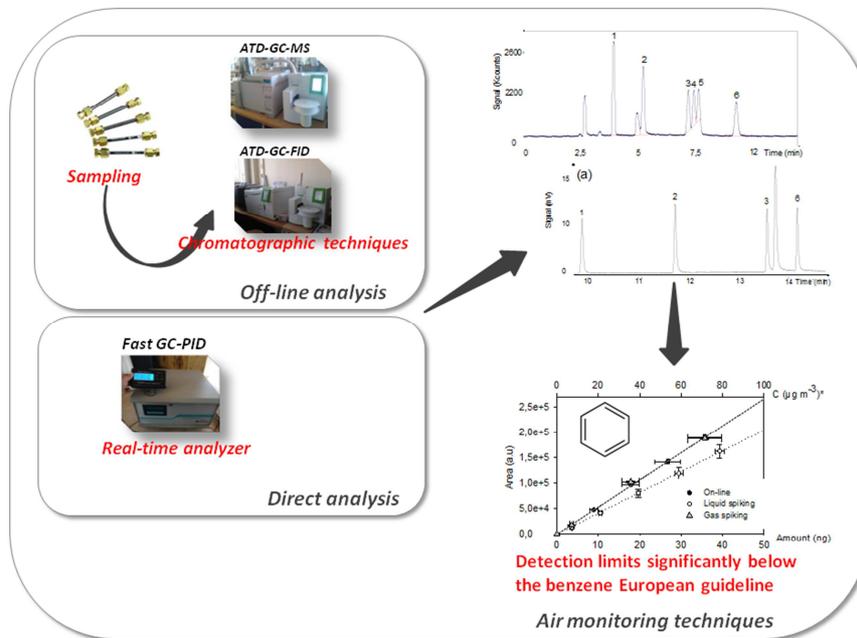


Figure II- 8 « Graphical abstract » de l'article parue dans *Talanta* 127 (2014), p 33-42 [6]

II.1.2.2. Principaux résultats obtenus

Ce travail, détaillé dans le paragraphe suivant, a révélé que l'analyseur transportable de BTEX était la technique la plus sensible en termes de quantité injectée (boucle d'injection de 300 μL). Il permet la séparation et la quantification des 6 BTEX en seulement 12 min contre 43 min pour les systèmes utilisant la thermodésorption et possède donc une meilleure résolution temporelle. De plus, les colonnes analytiques employées sur les GC ne permettent pas de séparer les isomères m- et p- du xylène. Ces colonnes sont toutefois mieux adaptées à la séparation de plusieurs COVs, contrairement à celle de l'analyseur de BTEX, expliquant pourquoi elles ont été conservées.

Les limites de détection atteintes par les ATD-GC-FID et MS restent cependant comparables à celles du GC-PID pour un volume d'air échantillonné de 500 mL. En effet, dans le cas de la molécule de benzène, la LOD obtenue avec le GC-PID est de 58 ppt alors qu'en mode « on-line », elle est de 85 ppt pour l'ATD-GC-FID, de 22 ppt et 7 ppt pour l'ATD-GC-MS respectivement en modes full scan et SIM. Le mode de désorption de tubes donne des LOD équivalentes pour le benzène avec 100 ppt en ATD-GC-FID, 110 ppt et 7 ppt pour l'ATD-GC-MS respectivement en modes full scan et SIM. Ainsi, il est montré dans ce travail qu'il est possible de détecter et de quantifier le benzène à des concentrations inférieures à la directive européenne (1,6 ppb) avec l'ensemble de ces techniques. D'ailleurs, il a également été montré qu'il est possible de diminuer la valeur de la LOD sur les systèmes ATD en faisant varier certains paramètres comme le volume d'échantillonnage ou en diminuant le débit d'outlet split. A l'issue de cette étude, le débit d'outlet split a été fixé à 5 mL.min⁻¹ car cette valeur semble être un bon compromis entre performances de désorption du piège et quantité injectée sur la colonne chromatographique.

Pour les 6 BTEX, les courbes de calibration obtenues pour les modes « on-line » et 2-stage-desorb sont en excellent accord et donnent des limites de détection similaires. Un décalage entre les courbes « on-line » et 2-stage-desorb, dû à la présence du solvant, le méthanol, en trop grande quantité, a malgré tout été observé pour le benzène. La résolution de ce problème avant l'extension de cette méthode à l'analyse de plusieurs COVs est détaillée au paragraphe II.1.3.1.

Ainsi, le dopage de tubes d'adsorbant à partir de standards liquides est une alternative à la méthode « on-line » totalement appropriée pour la mesure et la calibration des concentrations de BTEX variant entre 0,5 et 20 ppb et représentatives des concentrations ambiantes dans l'air intérieur ou extérieur. Cette technique de calibration par dopage de tubes d'adsorbant au moyen de solutions de standards sera donc employée en complément du mode « on-line » pour développer la méthode de quantification des 52 COVs en ATD-GC-FID.

II.1.2.3. Article 1 accepté dans la revue *Talanta*

Talanta 127 (2014) 33–42



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air

C. Liaud, N.T. Nguyen¹, R. Nasreddine, S. Le Calvé*

Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/Uds), 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg Cedex 02, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 January 2014

Received in revised form

28 March 2014

Accepted 1 April 2014

Available online 4 April 2014

Keywords:

BTEX

Analytical method

GC-PID

GC-MS

GC-FID

Thermo-desorption

ABSTRACT

BTEX compounds are of particular interest, above all benzene because it is a carcinogenic compound for which guideline value in European indoor environments is set to be 1.6 ppb. Therefore, the detection of such relatively low value requires the use of particularly sensitive analytical techniques. Several existing chromatographic techniques, such as fast and transportable Gas Chromatograph with Photoionization Detection (GC-PID) or sedentary chromatographic-based techniques equipped with a thermo-desorption device (ATD) and coupled to either Flame Ionization Detection (FID) or Mass Spectrometry (MS), can quantify benzene and its derivatives at such low levels.

These instruments involve different injection modes, i.e. on-line gaseous sampling or thermo-desorption of adsorbent tubes spiked with liquid or gas samples. In this study, the performances of 3 various analytical techniques mentioned above were compared in terms of sensitivity, linearity, accuracy and repeatability for the 6 BTEX. They were also discussed related to their analyses time consumption or transportability. The considered analytical techniques are ATD-GC-FID, ATD-GC-MS where both full scan and SIM modes were tested and a transportable GC-PID. For benzene with on-line injection, Limits of Detection (LOD) were significantly below the European guideline with values of 0.085, 0.022, 0.007 and 0.058 ppb for ATD-GC-FID, ATD-GC-MS in a full scan mode, ATD-GC-MS in a SIM mode and transportable GC-PID, respectively. LOD obtained with adsorbent tubes spiked with liquid standards were approximately in the same order of magnitude.

© 2014 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Both outdoor and indoor airs contain traces of many organic species and their analysis is then an attractive analytical challenge. Among these organic air pollutants, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, o-, m- and p-Xylenes) figure heavily in estimation of air quality. Their outdoor major sources are automotive exhausts and industrial processes [1–3]. In indoor environments, a major part of BTEX emissions is also directly related to indoor activities such as cooking, heating, smoking, cleaning, and also includes emissions from building materials, varnishes, paints and solvents, etc., [4,5]. The total indoor BTEX concentrations result not only from indoors emissions, but also from outdoor concentrations, depending on the air exchange processes between inside and outside environments [3,6].

Measurements of the concentration level of BTEX in air is necessary for many reasons in order to determine the health effects [7,8], the sources of pollution [9,10], the spatial and seasonal variations [11,12] or the compliance with monitoring thresholds [9]. For instance, the European Commission has established objectives to reach for numerous pollutants and has fixed for benzene a limit of exposure of $5 \mu\text{g m}^{-3}$ (= 1.6 ppb) on an average period of one year. In addition, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified benzene as a carcinogenic and mutagenic substance of group 1 [8]. Some studies deal with the chemical behavior of these compounds in the human body or in the environment, especially air and water, whereas other aim to develop advanced analytical techniques to measure concentrations levels in different matrixes [13,14].

These analytical techniques mostly based on a sampling step followed by gas chromatography analysis enable to quantify the BTEX concentrations in air [15,16]. There are two types of analytical techniques to measure BTEX concentrations. First, the on-line measurement techniques allow direct access to real-time air concentration levels with time resolution varying usually

* Corresponding author. Fax: +33 3 68 85 04 02.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).¹ Current address: Laboratoire de Spectrométrie de Masse des Interactions des Systèmes (LSMIS, UMR 7140), University of Strasbourg, Strasbourg, France.

between several seconds and 30 min [17–24]. Such analyzers are less common and need to be light enough to be transported to the sampling site. Most of them requires gas cylinder for on-site calibration. The off-line analytical methods firstly require a step of air sampling on site using multiple well-known sampling methods [25] such as adsorbent cartridges using active or passive sampling [11,25,26], canisters [27,28], and bags [29]. Sample preparation and analysis based on heavy equipments are then performed in the laboratory [30]. These methods are more time-consuming but enable to achieve multi-pollutants analysis [31–34], i.e. other VOCs families can also be monitored.

The BTEX concentrations are often low in air explaining why analytical techniques have to be more sensitive and/or specific to target compounds. To increase sensitivity a preliminary concentration step consisting in cryofocusing is often used [15,16]. This concentration step combined with adapted detectors allows the detection of BTEX below the ppb level [33–36]. To monitor BTEX at low ppb level, numerous detectors are available but the most commonly used, although they are not specific, are the Ionization Flame Detector (FID) and Mass spectrometry (MS) [31,33]. However, a more specific detector such as Photoionization Detector (PID) is also very widespread [21,36,37].

In this study, we compared the performances of several analysis techniques applied to the BTEX measurements either in highly controlled gas mixtures or in sorbent tubes spiked with gaseous or liquid standards. One technique is a transportable Gas Chromatograph equipped with a Photoionization Detector (GC-PID). The two others are Automated Thermal Desorbers supplied either with a Gas Chromatograph and a Flame Ionization Detector (ATD-GC-FID) or a Gas Chromatograph coupled with a Mass Spectrometer Detector (ATD-GC-MS). For the first time in this work, these techniques will be compared on several performances criteria such as limit of detection (LOD), accuracy, time required for a complete analysis. This study also includes a comparison of analytical performances obtained with the two injection modes available on the ATD device: on-line and 2-stage-desorb, which consist in desorption of adsorbent tubes.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

On-line calibration curves and sorbent tubes gas spiking were done with certified gas standard BTEX mixture obtained from Messer (Puteaux, France). The initial concentration for each BTEX was 100 ppb with 10% uncertainty. Nitrogen (99.999%), used for dilution, was also obtained from Messer (Puteaux, France). Mass flow controllers from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France) were used for dilutions: dynamic range within 0–5 L min⁻¹ for nitrogen and within either 0–30 mL min⁻¹ or 0–100 mL min⁻¹ for BTEX mixture. The mass flow meters uncertainty on full scale was 0.1% whereas accuracy on measured value was 0.5%.

Calibration curves with sorbent tubes liquid spiking were performed with a 100 mg L⁻¹ standard BTEX mixture with 0.5% uncertainty obtained from LGC Standards (Molsheim, France). Methanol for gas chromatography (Methanol absolute IC-MS) with a purity \geq 99.95% was obtained from Biosolve (Dieuze, France). PerkinElmer stainless steel tubes (6.35 mm external diameter, 88.9 mm long) with CarboxenTM B adsorbent were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). These tubes are packed with approximately 200 mg of CarboxenTM B with granulometry of 60/80 mesh. This adsorbent was chosen because, for BTEX, it is suggested to use graphitized carbon black with a medium specific surface area of 100 m² g⁻¹. In addition, these adsorbents are hydrophobic which allow sampling high air volumes even if relative humidity is high

[38–40]. Helium (99.9995%) and air (99.999%) for gas chromatography and detectors were also obtained from Messer. Hydrogen production for detectors was produced by a hydrogen generator HyGen 200 from CLAIND (Lenno, Italy).

2.2. Analytical instrumentation

Three analytical methodologies were evaluated:

- ATD-GC-MS: Automatic Thermal Desorption (ATD) with capillary gas chromatography (GC) coupled with a Mass Selective Detector (MSD)
- ATD-GC-FID: Automatic Thermal Desorption (ATD) with capillary gas chromatography (GC) coupled with Ionization Flame Detector (FID)
- Transportable GC-PID: GC coupled to Photoionization detection.

The first chromatograph was a 6890 N Network GC System interfaced with a 5973 Network MSD, both from Agilent Technologies (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA), the capillary column was an Agilent DB-5 ms, 60 m \times 0.25 mm ID \times 1 μ m (film thickness). The MS detector used provided acquisition in the full-scan mode or Selected Ion Monitoring (SIM) mode. Electron impact spectra were obtained at electron energy of 70 eV. The temperatures of the GC-MS interface and source were both set to 200 °C. Mass spectral data were acquired over a mass range of 50–600 amu for the full scan mode. The qualitative identification of targeted compounds was based on the match of the retention times. Quantification was conducted by the external standard method and on extracted ions. To quantify BTEX in the Single Ion Monitoring (SIM) mode, the chosen precursor ions were 78 *m/z* (mass to charge ratio) for benzene and 91 *m/z* for the other evaluated compounds. The identification was based on retention time of these quantified ions in addition to ion ratios with qualifiers ions (at *m/z* 51, 65 and 106 for benzene, toluene and ethylbenzene, xylenes respectively). The dwell-time was chosen at 100 ms.

The second system was a PerkinElmer gas chromatograph Clarus[®] 580 with a dual column system and twins FID. In this study, only the first capillary column, PerkinElmer Phase Elite 1, 60 m \times 0.25 mm ID \times 0.25 μ m (film thickness), and one FID was of concern. The detector operated with a hydrogen gas flow of 40 mL min⁻¹ and an air gas flow of 400 mL min⁻¹, attenuation was fixed to –6 and flame temperature to 250 °C. BTEX identification was based on the match of the retention times. Quantification was conducted by the external standard method. The nature of the columns used for either ATD-GC-MS or ATD-GC-MS is different because we took those available in the laboratory. In addition, the nature of the phase is a little bit different but the elution order of BTEX remained the same.

The third studied system is a transportable GC coupled with a Photoionization Detector (PID). The gas chromatograph Series 8900 BTEX Analyzer (13.6 kg, 44.7 cm \times 41.2 cm \times 23.5 cm) from Baseline-MOCON (Lyons, CO, USA) is equipped with a high-sensitivity PID and is specific to volatile organic compounds such as BTEX. It allows, according to constructor, high sensitivity for BTEX compounds and Limits Of Detection (LOD) are near from 0.05 ppb for benzene and $<$ 0.1 ppb for toluene, ethylbenzene, and xylenes. The 6 BTEX in the gas sample were separated using a megabore type fused silica column MXT-WAX (40 m \times 0.53 mm ID \times 1 μ m).

2.3. On-line analysis

With the two ATD-equipped systems, the sampling step was performed during 20 min with a sampling flow of 25 mL min⁻¹ (pumping device Laboport[®] from KNF Lab, Trenton, NJ, USA).

This step allows BTEX gas flow to be concentrated onto the cold trap (Air monitoring trap, PerkinElmer). Each sample was drawn through a Nafion® dryer which is suitable for the measurement of hydrocarbons. The cold trap (Air monitoring Trap, PerkinElmer) was maintained at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. After a short primary desorption (1 min), the cold trap was rapidly (rate of $40\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$) heated from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, and maintained at this temperature for 5 min (secondary desorption). Analytes were then injected onto the capillary column via a transfer line heated at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. In our study, the outlet split of the ATD system was fixed to 5 mL min^{-1} , enabling 19% of the trapped analytes to reach the detector. The column oven temperature started at $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min, increased to $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, then increased to $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ at a rate of $40\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ and was maintained at $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 5 min. Helium carrier gas flow in the analytical column was set to 1.2 mL min^{-1} .

Portable GC-PID provided only on-line gas sampling. The analytical method developed by constructor consisted of a 12-min-analysis of the 6 BTEX with a constant temperature of $85\text{ }^{\circ}\text{C}$. The time to load the injection loop ($300\text{ }\mu\text{L}$) was 10 s and the time for the entire filling cycle was 60 s. The total volume distributed through the system was 1.5 L. Nitrogen (99.999%) carrier gas flow in the analytical column was 21 mL min^{-1} .

2.4. Sorbent tube analysis

With the two ATD-equipped systems, the auto-sampler enables sorbent tube analyses. Thermal primary desorption of the sampling tubes was carried out at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a helium flow rate of 25 mL min^{-1} for 20 min in order to stay under conditions strictly similar to on-line sampling. The outlet split was also fixed to 5 mL min^{-1} . The cold trap was maintained at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Again, during secondary desorption, the cold trap was rapidly heated from $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ and maintained at this temperature for 5 min. Analytes were then injected onto the capillary column via a transfer line heated at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ and chromatography conditions were exactly the same as on-line analysis.

2.5. Preparation and calibration of standard solutions

On-line calibration curves (10 calibration points) were conducted using the on-line mode of ATD 350. The total sampling volume was 500 mL and was realized with a reduced sampling flow of 25 mL min^{-1} during 20 min to prevent the cold trap from breakthrough. Mass flow controllers were used to dilute the certified BTEX gas mixture in a nitrogen stream.

For liquid sorbent tube calibration, standard solutions were prepared with a certified solution whose initial BTEX concentrations were 100 mg L^{-1} . A stock solution was first prepared by diluting $250\text{ }\mu\text{L}$ of commercial mixture into a 25 mL calibrated flask, and filled with methanol. In order to reduce uncertainty, the added volume of standard was weighed and corrected by solvent density. The solution was further diluted in methanol to obtain BTEX standards ranging from about 0.01 to $2\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$. All standards were freshly prepared.

The calibration curves (10 calibration points) of the BTEX standards were done by spiking $20\text{ }\mu\text{L}$ of the previously prepared standard dilutions into the Carboxpack™ B sorbent tubes. The calibration points chosen were the same in term of injected amount for both on-line and tube calibrations. The Carboxpack™ B tubes were thermally conditioned before the spiking step. In order to limit any contamination of the system with the $20\text{ }\mu\text{L}$ of solvent deposited on the tube, especially chromatograms profiles, a 50 mL min^{-1} N_2 stream went through the spiked adsorbent cartridge during 10 min: the BTEX compounds were trapped by the adsorbent whereas a large part of methanol was evaporated (see Fig. 1). Evaluation of breakthrough volume showed that the overall BTEX were trapped with no losses.

Step 1 : Spiking of the cartridge



Step 2 : Methanol evaporation



Fig. 1. Scheme of the analytical procedure for the adsorbent tube spiking.

In order to confirm the previous calibration methods, Carboxpack™ B were also spiked with BTEX gas standard. BTEX concentrations of 2, 10 and 20 ppb were generated from the certified BTEX gas mixture. Mass flow controllers were used to dilute the BTEX gas mixture in a nitrogen stream. Tubes were spiked at 50 mL min^{-1} during 10 min with a mass flow controller and a pump device. The total volume distributed through the sorbent tube was 500 mL. Note that this third way of calibration was only done for ATD-GC-FID at the 3 mentioned concentrations. The ATD-GC-FID method was used because this technique gives better reproducibility.

2.6. Quality assurance parameters

For quantification of each BTEX, the linearity was evaluated by realizing 10 calibration points and each one was repeated 3 times. For each BTEX compound and for each concentration, reproducibility (inter-day) was expressed using the variation coefficient (VC) derived by the response's standard deviation to average value ratio, converted to a percentage. The highest values of VC were observed for low concentrations, close to detection limit (LOD). For on-line mode, averages VC for all BTEX were 5.2% for transportable GC-PID, 4.2% for ATD-GC-FID, 5.5 and 6.6% for ATD-GC-MS in full scan and SIM modes respectively. For a 2-stage-desorb mode (sorbent tubes), averages VC for liquid spiking for all BTEX were 5.1% for ATD-GC-FID, 5.7 and 7.4% for ATD-GC-MS in full scan and SIM modes respectively. Averages VC for gas spiking is 2.9% for ATD-GC-FID.

The accuracy was evaluated on 3 points; each one was injected 3 times. The method was considered accurate if the recalculated concentration was between 90% and 110% of the real concentration. We just accepted an accuracy of 20% for the xylenes isomers quantified with GC-PID because they were not totally resolved (see Fig. 2b). The Limit Of Detection (LOD) was evaluated as 3 times the signal to noise ratio ($S/N=3$) and Limit Of Quantification (LOQ) as 10 times the signal to noise ratio ($S/N=10$).

Analytical blank with only nitrogen was realized before each calibration in the on-line mode. However, we observed the presence of residual BTEX in the blank, above all toluene. This could be due to residual compounds in the online system or due to small quantities of BTEX in the nitrogen cylinder. These values were taken into account in the calibration curves results. Analytical blank for the 2-stage-desorb mode was realized with conditioned Carboxpack™ B tubes spiked with $20\text{ }\mu\text{L}$ of methanol for liquid spiking, and with a nitrogen stream for gas spiking.

3. Results & discussion

3.1. Comparison of the BTEX separation and time analysis

The comparison of the ATD-based methods (on-line and 2-stage-desorb modes) shows no great difference in chromatogram profiles. Besides we noted that there was less than 0.6% difference

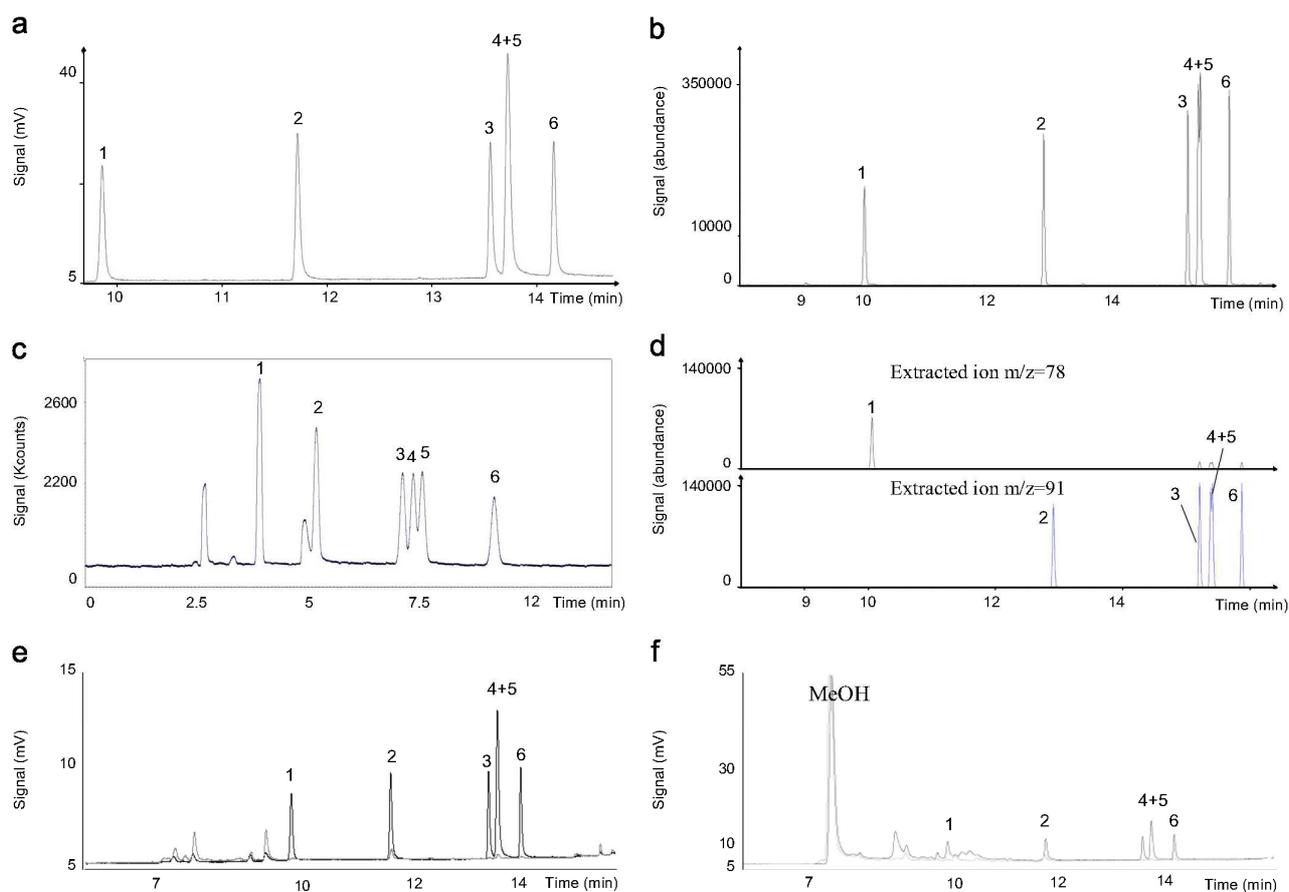


Fig. 2. Chromatograms of BTEX sample. (a) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample with ATD-GC-FID. (b) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample in the full-scan mode with ATD-GC-MS. (c) Analysis of 5 ppb BTEX sample with portable GC-PID. (d) On-line analysis of 5 ppb BTEX sample in the SIM mode with ATD-GC-MS. (e) Superposition of a 2 ppb BTEX on-line sample (black line) and an on-line N₂ blank analysis (gray line) with ATD-GC-FID. (f) 2-stage-desorb injections: superposition of a 4 ng BTEX spiked liquid standard (black line) and an injection of 20 µL MeOH spiked (gray line). 1. Benzene, 2. Toluene, 3. Ethylbenzene, 4. p Xylene, 5. m Xylene, and 6. o Xylene.

in retention times between both injection types confirming the robustness of the analytical method (see Tables 1 and 2). Despite the slight difference between the columns composition used for GC-MS and GC-FID, retention times show variation in a range from 0.1 min to almost 2 min for benzene and o-xylene respectively by using the same increase temperature program and helium gas flow (Fig. 2). We therefore consider the two GC methods as comparable confirming that these non-polar columns owned the same performances for BTEX separation. However, because of the composition of the column phase, it was not possible to separate m- and p-Xylenes for both GC so that they were quantified together.

By contrast transportable GC-PID, which was dedicated to BTEX analysis, was the only one system enabling a partial separation between xylene's isomers because of its polar column composition (see Fig. 2). In addition, the complete analysis by GC-PID, taking into account both sampling and GC run, was significantly faster since the 6 BTEX compounds were separated in less than 12 min instead of 43.25 min (20 min sampling + 23.25 min for chromatographic run) for the ATD-based methods.

3.2. Comparison of analytical techniques: on-line analysis

3.2.1. Linearity of calibrations plots

The calibration curves derived from on-line analysis for all 6 BTEX (Fig. 3) have globally denoted a good linearity for all analytical methods. However the linearity was quite biased for low

concentrations constraining us to elaborate two calibration curves for all analytical instruments: one for low injected quantities between 0 and 4 ng range corresponding to 0–2 ppb range and one for higher injected quantities 4 to 50 ng corresponding to 2–20 ppb range (see Table 1). Despite a specific fit at low concentrations, correlation coefficients R^2 ranged from 0.969 to 0.990 for ATD-GC-FID, from 0.975 to 0.996 for ATD-GC-MS in the full scan mode, and from 0.978 to 0.995 for ATD-GC-MS in the SIM mode whereas calibration curves for the 4–50 ng range gave R^2 values from 0.996 to 1. We noted that R^2 values derived from GC-PID are near from 1 for the two ranges with values ranging from 0.997 to 0.999 for the 0 to 4 ng range and from 0.991 to 0.998 for the 4–50 ng range. In addition, Table 1 presents that calibration curve slopes values for GC-PID are quite similar between low and high concentrations ranges which was not the case for all ATD-based methods. In order to explain this observation, it has been assumed that the on-line mode tubing was easily polluted resulting in impurities apparition on the chromatograms. The interfering peaks were more limited in the case of GC-PID (compared to FID or MS in the full-scan mode) since the latter is equipped with a specific detector of unsaturated VOCs and a specific column optimized for the separation of aromatic VOCs [13,36]. Nevertheless, it was then difficult to be very accurate when quantifying low concentrations. Besides, it remains possible that some BTEX residues are present in the N₂ gas cylinder used for dilution as previously observed by Liu et al. [36]. As all analytical blanks were realized with the same nitrogen cylinder, uncertainties for low

Table 1
Calibration parameters for the 4 methods in the on-line injection mode.

BTEX Compounds	Retention time (min)	Linear regression 0–4 ng range ^a	R ²	Linear regression 4–50 ng range ^a	R ²	LOD ^b (pg)	LOD ^c (µg m ⁻³)	LOD ^c (ppb)	VC ^d (%)
ATD–GC–FID									
Benzene	9.85	y = 4662x	0.990	y = 5312x	1.000	138.7	0.277	0.085	0.8
Toluene	11.71	y = 4445x	0.989	y = 5344x	1.000	80.7	0.161	0.042	0.6
Ethylbenzene	13.55	y = 3031x	0.969	y = 4947x	0.999	190.4	0.381	0.086	1.8
m + p-Xylene	13.71	y = 5874x	0.979	y = 9544x	0.999	140.6	0.281	0.064	2.3
o-Xylene	14.15	y = 2847x	0.979	y = 4809x	0.999	117.9	0.236	0.053	1.9
ATD–GC–MS (full scan mode)									
Benzene	9.99	y = 208,205x	0.996	y = 252,453x	1.000	35.0	0.070	0.022	1.1
Toluene	12.87	y = 181,577x	0.984	y = 257,019x	0.998	40.5	0.081	0.021	0.8
Ethylbenzene	15.18	y = 141,495x	0.979	y = 282,181x	0.997	19.3	0.039	0.009	2.8
m + p-Xylene	15.38	y = 216,946x	0.975	y = 463,425x	0.997	93.6	0.187	0.042	2.4
o-Xylene	15.84	y = 102,278x	0.975	y = 233,625x	0.996	36.7	0.073	0.017	2.9
ATD–GC–MS (SIM mode)									
Benzene	10.05	y = 636,522x	0.995	y = 653,367x	0.999	11.7	0.023	0.007	1.5
Toluene	12.9	y = 648,318x	0.987	y = 706,610x	0.999	3.4	0.007	0.002	1.9
Ethylbenzene	15.2	y = 622,035x	0.984	y = 794,936x	0.999	16.4	0.033	0.007	1.6
m + p-Xylene	15.4	y = 1,004,970x	0.978	y = 1,275,331x	0.999	5.8	0.012	0.003	1.3
o-Xylene	15.86	y = 498,577x	0.981	y = 646,135x	0.998	4.6	0.009	0.002	1.2
PID									
Benzene	4.1	y = 769,579x	0.998	y = 779,945x	0.998	0.06	0.188	0.058	0.8
Toluene	5.5	y = 406,055x	0.997	y = 488,798x	0.993	0.16	0.544	0.142	1.2
Ethylbenzene	7.2	y = 265,729x	0.999	y = 282,480x	0.996	0.19	0.618	0.140	1.0
p-Xylene	7.4	y = 169,264x	0.998	y = 200,407x	0.991	0.14	0.477	0.108	3.8
m-Xylene	7.6	y = 203,765x	0.999	y = 227,111x	0.992	0.25	0.848	0.192	1.7
o-Xylene	9.3	y = 284,075x	0.998	y = 295,305x	0.996	0.31	1.033	0.234	1.4

^a Area = f(Amount in ng).

^b Calculated from the experimental analysis using a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method and 300 µL for GC-PID.

^c Measured from a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method and 300 µL for GC-PID.

^d Variation coefficient calculated on the basis of RSD on 3 different injections. Results presented have been obtained with concentration of 5 ppb.

Table 2
Calibration parameters for the 3 methods using liquid spiking in the 2-stage-desorb injection mode.

BTEX Compounds	Retention time (min)	Linear regression 0–4 ng range ^a	R ²	Linear regression 4–50 ng range ^a	R ²	LOD ^b (pg)	LOD ^c (µg m ⁻³)	LOD ^c (ppb)	VC ^d (%)
ATD–GC–FID									
Benzene	9.80	y = 2986x	0.988	y = 4078x	0.999	162.9	0.33	0.10	4.5
Toluene	11.66	y = 3718x	0.981	y = 5102x	0.999	163.5	0.33	0.09	4.2
Ethylbenzene	13.50	y = 4552x	0.999	y = 5303x	0.998	128.1	0.26	0.06	4.9
m + p-Xylene	13.66	y = 9026x	0.999	y = 10,336x	0.999	105.9	0.21	0.05	3.9
o-Xylene	14.10	y = 4795x	0.997	y = 5205x	0.999	109.8	0.22	0.05	5.2
ATD–GC–MS (full scan mode)									
Benzene	9.97	y = 217,884x	0.997	y = 224,106x	0.998	176.9	0.35	0.11	9.0
Toluene	12.81	y = 218,482x	0.983	y = 248,927x	0.999	206.6	0.41	0.11	8.0
Ethylbenzene	15.11	y = 275,944x	0.997	y = 298,466x	0.999	31.7	0.06	0.01	7.4
m + p-Xylene	15.30	y = 485,322x	0.997	y = 481,878x	0.999	45.9	0.09	0.02	8.0
o-Xylene	15.78	y = 236,969x	0.996	y = 245,685x	0.999	37.6	0.08	0.02	6.6
ATD–GC–MS (SIM mode)									
Benzene	9.97	y = 360,155x	0.989	y = 404,507x	0.998	12.1	0.024	0.007	6.3
Toluene	12.83	y = 411,181x	0.987	y = 456,511x	0.999	4.5	0.009	0.002	5.0
Ethylbenzene	15.13	y = 466,427x	0.990	y = 547,897x	0.999	1.7	0.003	0.001	4.7
m + p-Xylene	15.30	y = 785,510x	0.990	y = 894,735x	0.999	3.3	0.007	0.002	4.3
o-Xylene	15.80	y = 407,260x	0.984	y = 457,928x	0.999	2.1	0.004	0.001	4.8

^a Area = f(Amount in ng).

^b Experimental determination obtained from spiking volume and BTEX deposited quantity.

^c Calculated for a sampling volume of 500 mL for the ATD-based method.

^d Variation coefficient calculated on the basis of RSD on 3 different injections. Results presented have been obtained with concentration of 4 ng.

BTEX concentrations could be explained. Indeed, Fig. 2e) shows that impurities of the blank mainly interfere with benzene and above all toluene.

If the analytical criterion is linearity for the ATD–GC systems, the on-line mode is then probably more appropriated to analyze concentrations higher than ppb level. Conversely, by taking into account the linearity as the only one analytical criterion, GC-PID seems to be the most suitable to quantify concentrations between 0.1 pg and 50 ng for benzene and 0.2 pg and 50 ng for the other

BTEX, i.e. on the entire range of investigated concentrations (see LOD range in Table 1).

3.2.2. Limits of detection

Table 1 presents all LOD values in ppb which have been also converted to micrograms per cubic meter (µg m⁻³) and to injected quantities in picograms (pg). Considering these LOD values, differences in sensitivity between the various ATD-based methods

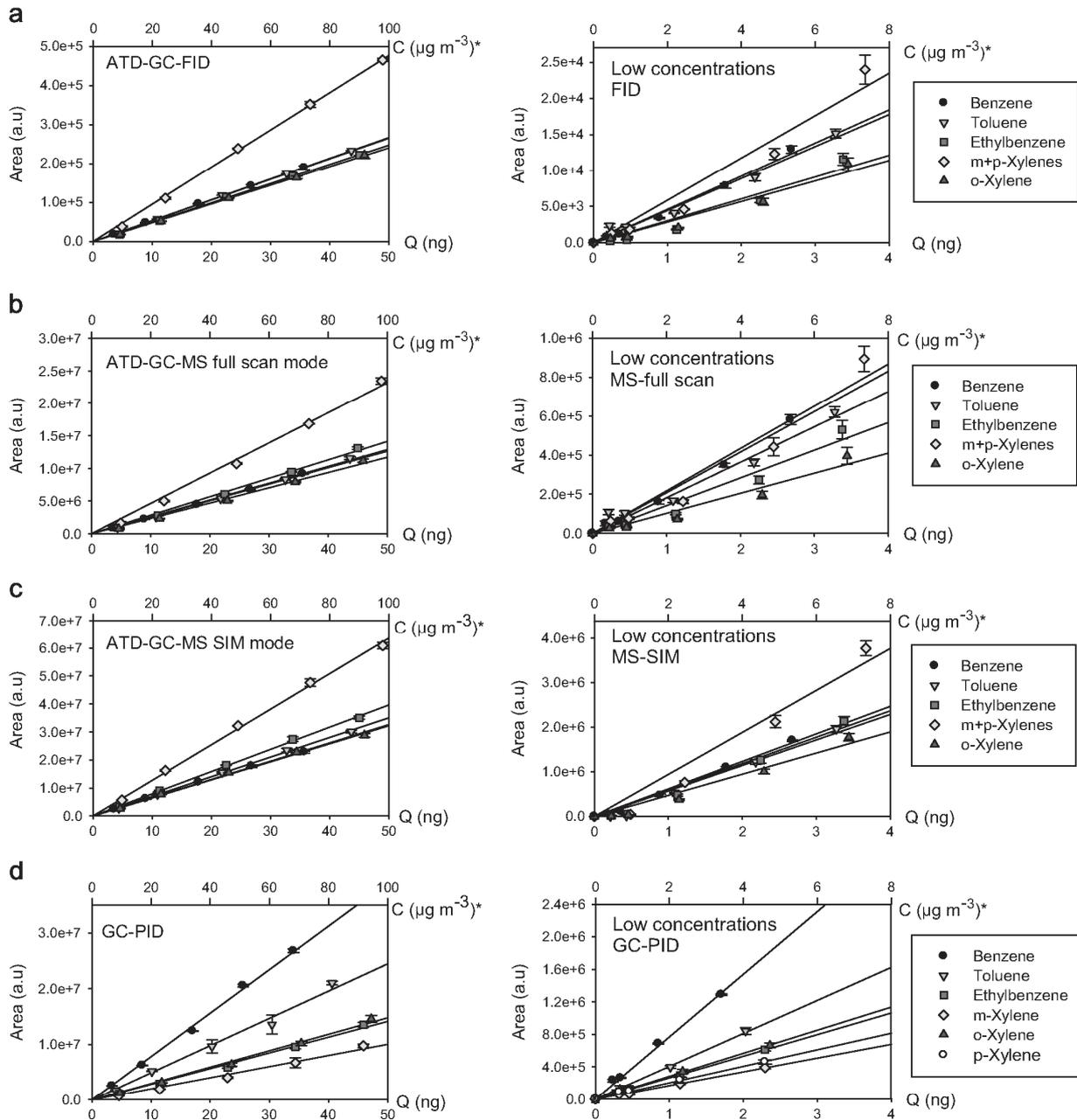


Fig. 3. Calibration curves for the on-line mode for the 6 BTEX. The left plot corresponds to 4–50 ng range while the right scale is the calibration curve obtained for low concentrations (0–4 ng range): (a) ATD–GC–FID, (b) ATD–GC–MS in the full scan mode, (c) ATD–GC–MS in the SIM mode, and (d) portable GC–PID. *Concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ for a sampled volume of 500 mL.

and the mobile GC-PID were observed. From a general point of view, the results show that LOD values are directly related to the analyzed compounds and their response with respect to the detector but also related to the potential presence of impurities.

When comparing LOD in pg, the transportable GC-PID is much more sensitive since it needs only a tiny quantity of each BTEX to detect them with an average value of 0.2 pg injected and only 0.06 pg for benzene which is remarkably lower than those determined for other ATD-based methods: 3–16 pg (ATD–GC–MS, SIM mode), 20–94 pg (ATD–GC–MS, full scan mode) and 81–190 pg (ATD–GC–FID).

However, the comparison of analytical methods in terms of sensitivity can be highly different depending on the considered

LOD, i.e. the detected quantity (in pg) or the detected concentration (ppb). Indeed, the sampled volume is highly different between ATD-based method (500 mL) and GC-PID (injection loop of 300 μL). In terms of sensitivity to air pollutants, it is more consistent to express the LOD of a given technique in ppb (or in $\mu\text{g m}^{-3}$). That is why a more detailed comparison of LOD in ppb is given below.

First, the comparison of all ATD-based methods shows, as expected, that the ATD–GC–MS in the SIM mode is the most sensitive method with LOD ranging from 2 ppt for toluene and o-Xylene to 7 ppt for benzene and ethylbenzene. The LOD are significantly higher, varying in the ranges 9–42 ppt and 42–86 ppt for ATD–GC–MS in the full scan mode and ATD–GC–FID,

respectively. The FID stayed therefore the less sensitive detector in agreement with literature [13,14,21].

Then, the LOD obtained by GC-PID is 58 ppt for benzene while they are significantly higher for other compounds with ranges between 108 and 234 ppt. For benzene, this LOD is 8 times higher than that found for ATD-GC-MS in the SIM mode but it is approximately 30% lower than the value of 85 ppt determined for ATD-GC-FID. Taking into account the volume of sampling air which is about 1670 times lower in the case of GC-PID, such a detection limit obtained for GC-PID is remarkably low. The same comparison is less in favor of GC-PID if the other BTEX are considered.

Besides, it is possible to decrease the Limits of Detection for ATD-based methods by increasing the sampling volume going through the focusing cold trap. Consequently, for a given sampling flow rate the sampling time will increase. Fig. 4 shows that peak's area for benzene and m/p-Xylenes increases linearly (R^2 of 0.999 for both species) with the sampling volume, whatever the sampling flow applied. Therefore, it could be suggested to increase the sampling time (and therefore the sampling volume) in order to detect small gaseous BTEX concentrations [41]. Another way to enhance the signal at smaller concentrations and to decrease the LOD is to modify the outlet split parameter on the ATD device. Histograms in Fig. 5 shows some tests, performed with ATD-GC-MS, to evaluate the area enhancement when decreasing the outlet split. Fig. 5a) shows that the area increases when the outlet split

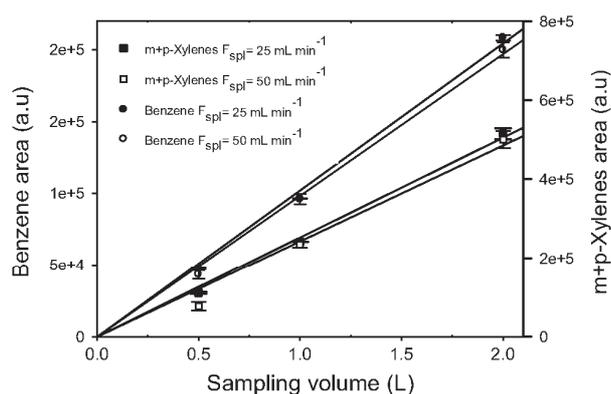


Fig. 4. Evolution of the response in ATD-GC-FID (on-line mode) with the sampling volume for benzene and m+p-Xylenes: two sampling flows (F_{spl}) tested, 25 mL min^{-1} and 50 mL min^{-1} .

decreases. Fig. 5b) shows the calculated area to dilution factor ratio caused by outlet split. Whatever the outlet split chosen, the same ratio is observed for each compound showing good regulation and reproducibility of the split flow. Therefore, the ATD split function is also a reliable way to enhance the response when the gaseous concentrations are low. With regards to these results, decreasing the LOD on ATD-based systems is possible by working for instance at sampling volume of 1 l or more [33–35,42] or with an outlet split of 2 mL min^{-1} . The latter is however not recommended because it is most appropriate to use a high outlet split in order to maintain helium flow as high as possible during trap's heating and desorption [16]. However, with environmental samples, decreasing the outlet split could saturate the column with the presence of other compounds that can be present in air at higher concentrations than BTEX. Generally, toluene is the higher concentrated VOC in outdoor air, but other compounds could also be found at higher concentrations. Hence, before decreasing outlet split, it could be of interest to evaluate some proof samples in order to determine if this change could affect the analysis.

3.3. Comparison between ATD injection modes: on-line and 2-stage-desorb

This part aims to highlight that the sorbent tubes analysis is also a good alternative to realize calibration curves. This type of analysis is often used especially when organic compounds are not commercially available in the gas phase.

3.3.1. Linearity of calibrations plots

Calibration curves obtained by spiking liquid BTEX standard on Carboxipack™ B sorbent tubes are presented in Table 2. To be consistent with the analytic treatment realized for the on-line injection mode, two calibration curves were fitted, one for the 0–4 ng range and one for the 4–50 ng range, even if the slope differences were smaller. The slope values determined for the two concentrations ranges were very close suggesting that a global fit could be justified, except for benzene and toluene with ATD-GC-FID analysis. The latter observation can be explained by the presence of numerous and important impurities from methanol (blank) co-eluting with benzene especially and toluene (see Fig. 2f). Since these two peaks are determined using the valley to valley integration, this resulted in a larger uncertainty on the area of these two compounds explaining why, for liquid spiking, these two calibration curves are located under the on-line

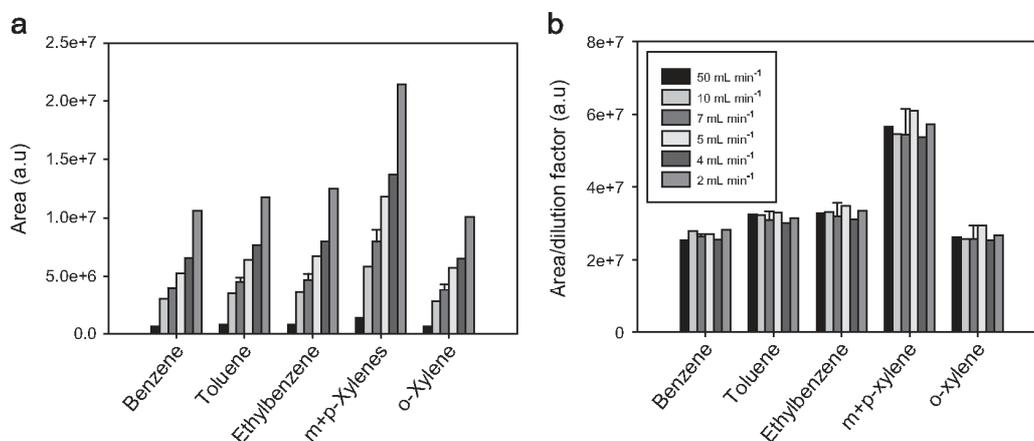


Fig. 5. Variation of the outlet split in ATD-GC-MS (on-line mode, full scan detection) to enhance the response area with a 5 ppb BTEX sample (approximately $18 \mu\text{g m}^{-3}$ for benzene, $22 \mu\text{g m}^{-3}$ for toluene, $23 \mu\text{g m}^{-3}$ for ethylbenzene, and $24 \mu\text{g m}^{-3}$ for xylenes): (a) response area with varying outlet split and (b) area normalized by dilution factor.

calibration curves, which was not the case for the other compounds (see Fig. 6).

For all BTEX compounds, the calibration curves derived from both injection modes in ATD–GC–FID shown in Fig. 6 are in

excellent agreement for concentrations between 4–50 ng even if a small shift can be identified for benzene for the reason explained above. These results have been confirmed by realizing a 3-points calibration curve where gaseous BTEX were initially spiked on a

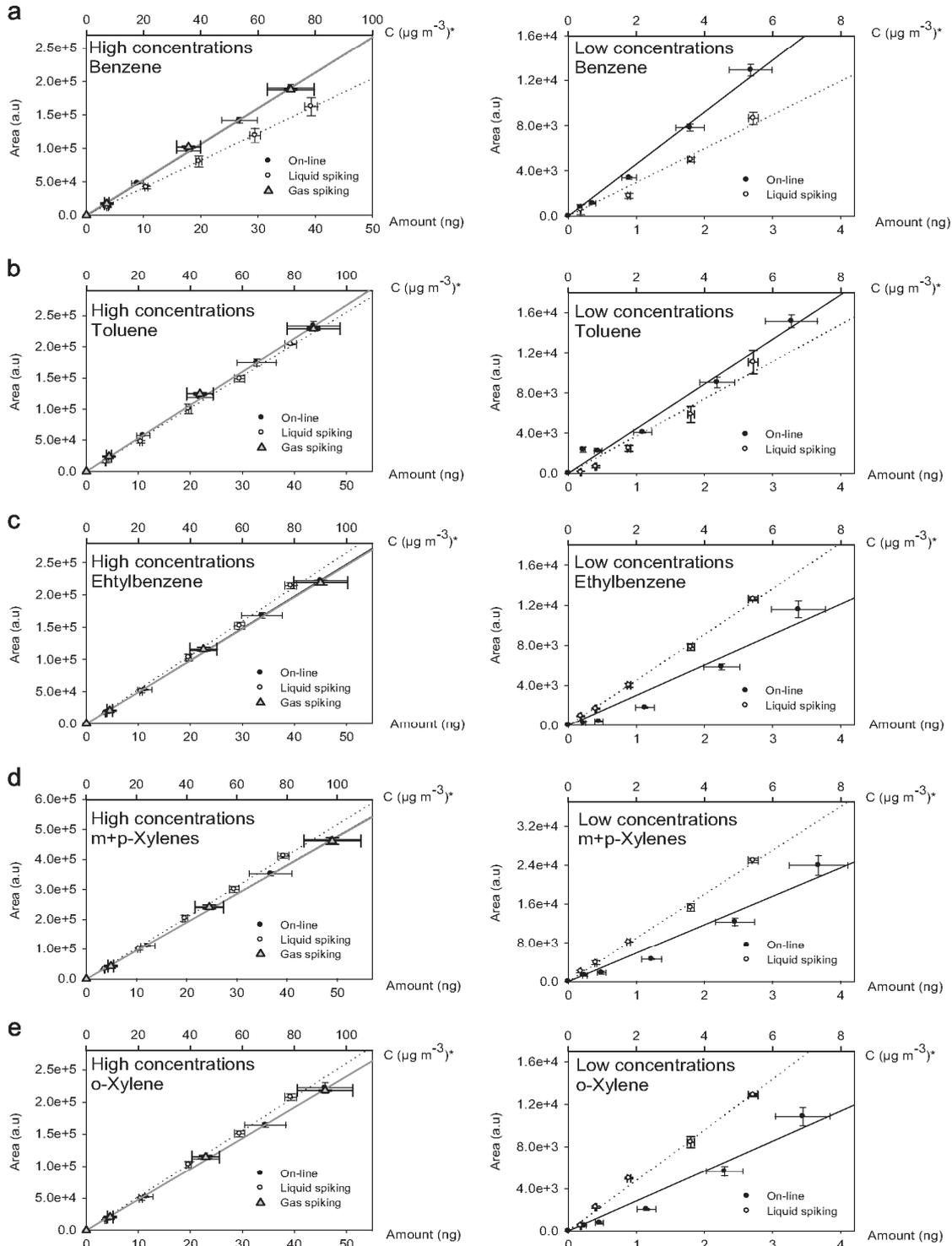


Fig. 6. Comparison between calibration curves obtained in ATD–GC–FID for on-line and for 2-stage-desorb injection modes. The left plot corresponds to 4–50 ng range while the right scale is the calibration curve obtained for low concentrations (0–4 ng range). The black solid line represents the linear regression for the on-line mode, the gray line represents gaz spiking and the dotted line represents liquid spiking: (a) benzene, (b) toluene, (c) ethylbenzene, (d) m+p-Xylenes, and (e) o-Xylene. *Concentrations in $\mu\text{g m}^{-3}$ for a sampled volume of 500 mL.

CarbopackTMB cartridge and further analyzed in GC–FID with the 2-stage-desorb mode of ATD (see Fig. 6). Both gas spiking and on-line curves show a perfect agreement for the 3 investigated high concentrations. By contrast with on-line calibrations, a good linearity for the 2-stage-desorb mode is observed even for low concentrations for liquid or gas spiking. As a consequence, 2-stage-desorb mode seems to be more appropriate to quantify BTEX level exposure at sub-ppb level. For instance, to monitor benzene in indoor air and especially with regard to its European Commission guideline, it is preferable to sample air on cartridges than in canisters and to perform calibration with liquid cartridge spiking to determine precisely if the recommended limit of exposure of 1.6 ppb is respected.

3.3.2. Limits of detection

The results presented in Table 2 confirm all the conclusions mentioned above for the on-line injection mode concerning the detectors. ATD–GC–MS in the SIM mode with LOD varying between 2 and 12 pg depending on the compound is significantly more sensitive than the two others, i.e. ATD–GC–MS in full scan mode (32–207 pg) and ATD–GC–FID (106–164 pg).

Again, the higher LOD for benzene and toluene can be explained by the presence of impurities from methanol (blank) co-eluting with these two species when analysis was performed by either ATD–GC–FID or ATD–GC–MS in the full scan mode. Interfering peaks were minimized when the analysis was realized by ATD–GC–MS in the SIM mode because detection was done on one specific ion for benzene and toluene which was probably absent in the impurities mass spectra. In addition, the higher LOD for ATD–GC–FID and MS in the full scan mode could also come from a lower sensitivity of the method using scan.

The LOD (in pg) obtained in the 2-stage-desorb injection mode are in the same order of magnitude than those determined in on-line injection mode (in brackets): ATD–GC–FID, 106–163 pg (81–190 pg); ATD–GC–MS in full scan, 32–207 pg (19–93 pg); ATD–GC–MS in SIM mode, 2–12 pg (3–16 pg).

4. Conclusion

This study compared the performances of several analytical techniques applied to the quantification of the BTEX mixture in air. One technique was a transportable GC–PID. The two others are ATD-based systems coupled to either a GC–FID or a GC–MS.

This study reveals that the transportable GC–PID is the most sensitive technique when the injected amount (in pg) of sample is considered. GC–PID allows also an efficient separation and quantification of the 6 BTEX compounds in 12 min.

However, the ATD-based systems permit to reach comparable or better LOD in ppb than those determined by GC–PID (58 ppt for benzene for example) when their air sampling volume reaches 500 mL, as illustrated for benzene in the on-line mode (in units of ppt): 85 (ATD–GC–FID), 22 (ATD–GC–MS in the full scan mode), and 7 (ATD–GC–MS in the SIM mode). It is also the case in the 2-stage-desorb injection mode where LOD of benzene is found to be equal to 10 ppt (ATD–GC–FID), 11 ppt (ATD–GC–MS in the full scan mode) and 7 ppt (ATD–GC–MS in the SIM mode). Finally, all the investigated techniques permit to reach the targeted concentration of 1.6 ppb for benzene in European indoor environments. In addition, the sampling of low volumes is more sensitive to the presence of impurities and results in higher LOD values. Therefore, the sensitivity of ATD-based methods can be enhanced by increasing the sampling volume or decreasing the outlet split of the device. Note that GC–FID showed less variability than GC–PID and above all GC–MS resulting in achieving quantification on FID and

qualitative analysis on MS detector even if using both methodologies to analyze BTEX is more time consuming.

Although sensitivity is a choice criteria there are other ways to characterize performances of these analytical instruments. As specified in the introduction, transportable analyzers are sensitive and effective but only for a few compounds. Besides, they are often heavy and need some supply. ATD-based systems are of course more time-consuming techniques but potentially allow analysis of several tens of compounds in a single run. Furthermore, the ATD-based systems enable on-line sampling, the use of adsorbent cartridge or canister as collection media for air sampling. They can be directly analyzed thanks to the ATD unit avoiding sample preparation and therefore any eventual analytes losses.

Finally, this study revealed that cartridge spiking is an appropriate alternative to on-line analysis especially to quantify BTEX at the sub-ppb level. Then, liquid cartridge spiking allows the use of liquid references that are easier to provide and have mostly a less important relative error on concentration than gas cylinder references.

References

- [1] G. Demirel, Ö. Özden, T. Doğeroğlu, E.O. Gaga, *Sci. Total Environ.* 473–474 (2014) 537–548, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.034>.
- [2] C.W. Sweet, S.J. Vermette, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 165–173, <http://dx.doi.org/10.1021/es00025a020>.
- [3] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 73–82, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00724-0](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00724-0).
- [4] L.A. Wallace, E. Pellizzari, B. Leaderer, H. Zelon, L. Sheldon, *Atmos. Environ.* 1967 21 (1987) 385–393, [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(87\)90017-5](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(87)90017-5).
- [5] S. Sollinger, K. Levens, G. Wünsch, *Atmos. Environ. Part B Urban Atmos.* 27 (1993) 183–192, [http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272\(93\)90004-P](http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272(93)90004-P).
- [6] J.L. Adgate, L.E. Eberly, C. Stroebel, E.D. Pellizzari, K. Sexton, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 14 (2004) S4–S13, <http://dx.doi.org/10.1038/sj.jea.7500353>.
- [7] E. Ortiz, E. Alemón, D. Romero, J.L. Arriaga, P. Olaya, F. Guzmán, et al., *Sci. Total Environ.* 287 (2002) 241–248.
- [8] *Air Quality Guidelines for Europe, 2nd ed.*, World Health Organization Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000.
- [9] V. Simon, M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck, J.P. Della Massa, *Sci. Total Environ.* 334–335 (2004) 177–183, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.065>.
- [10] T.T.N. Lan, P.A. Minh, *J. Environ. Sci. China* 25 (2013) 348–356.
- [11] P. Schneider, I. Gebefügi, K. Richter, G.W. Wolke, J. Schneille, H.E. Wichmann, et al., *Sci. Total Environ.* 267 (2001) 41–51.
- [12] E. Gallego, F.X. Roca, X. Guardino, M.G. Rosell, *J. Environ. Sci. China* 20 (2008) 1063–1069.
- [13] R.M. Cavalcante, M.V.F. de Andrade, R.V. Marins, L.D.M. Oliveira, *Microchem. J.* 96 (2010) 337–343, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2010.05.014>.
- [14] H.S. Dórea, J.R.L. Bispo, K.A.S. Aragão, B.B. Cunha, S. Navickiene, J.P.H. Alves, et al., *Microchem. J.* 85 (2007) 234–238, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2006.06.002>.
- [15] E. Woolfenden, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 47 (1997) 20–36, <http://dx.doi.org/10.1080/10473289.1997.10464411>.
- [16] E. Woolfenden, *Thermal desorption for gas chromatography*, Gas Chromatography, Elsevier, Amsterdam (2012) 235–289.
- [17] A. Allouch, S. Le Calvé, C.A. Serra, *Sens. Actuators B* 182 (2013) 446–452, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.03.010>.
- [18] J. Ji, C. Deng, W. Shen, X. Zhang, *Talanta* 69 (2006) 894–899, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2005.11.032>.
- [19] F.L. Dorman, J.J. Whiting, J.W. Cochran, *J. Gardea-Torresdey, Anal. Chem.* 82 (2010) 4775–4785, <http://dx.doi.org/10.1021/ac101156h>.
- [20] R.-S. Jian, Y.-S. Huang, S.-L. Lai, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, *Microchem. J.* 108 (2013) 161–167, <http://dx.doi.org/10.1016/j.microc.2012.10.016>.
- [21] J. Koziel, M. Jia, A. Khaled, J. Noah, J. Pawliszyn, *Anal. Chim. Acta.* 400 (1999) 153–162, [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(99\)00614-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00614-5).
- [22] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, *TrAC Trends Anal. Chem.* 29 (2010) 1092–1100, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2010.05.007>.
- [23] Baseline-Mocon, Series 8900GC Application Note_BTEX in Ambient Air using a High-Sensitivity PID, (n.d.).
- [24] Environnement S.A., *Analyseur de Composés Organiques Volatils (BTEX) par Chromatographie Gazeuse VOC22M*, (n.d.).
- [25] E. Woolfenden, *J. Chromatogr. A.* 1217 (2010) 2674–2684, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.12.042>.
- [26] I.E. Galbally, R.W. Gillett, J.C. Powell, S.J. Lawson, S.T. Bentley, I.A. Weeks, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 2788–2795, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.02.035>.
- [27] E. Rodolfo Sosa, A. Humberto Bravo, A. Violeta Mugica, A. Pablo Sanchez, L. Emma Bueno, S. Krupa, *Environ. Pollut.* 157 (2009) 1038–1044, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.051>.

- [28] Compendium Method TO-14, U.S. Environmental Protection Agency: Research Triangle Park, NC, Compendium Method TO-14. "The Determination of VOCs in Ambient Air Using Summa, Passivated Canister Sampling and GC Analysis," (1988).
- [29] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marcé, *TrAC Trends Anal. Chem.* 28 (2009) 347–361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2008.10.009>.
- [30] C.-H. Wu, C.-T. Feng, Y.-S. Lo, T.-Y. Lin, J.-G. Lo, *Chemosphere* 56 (2004) 71–80, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.02.003>.
- [31] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, G. Sánchez, P. Esplugas, *Waste Manag.* 32 (2012) 2469–2481, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2012.07.010>.
- [32] E. Gallego, F.J. Roca, J.F. Perales, X. Guardino, *Talanta* 81 (2010) 916–924, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.037>.
- [33] M. de Blas, M. Navazo, L. Alonso, N. Durana, J. Iza, *Sci. Total Environ.* 409 (2011) 5459–5469, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.072>.
- [34] M. Sarkhosh, A.H. Mahvi, M.R. Zare, Y. Fakhri, H.R. Shamsolahi, *Atmos. Environ.* 63 (2012) 307–312, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.09.058>.
- [35] X. Wang, G. Sheng, J. Fu, C. Chan, S.-C. Lee, L.Y. Chan, et al., *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5141–5148, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00640-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00640-4).
- [36] K. Liu, J. Quan, Y. Mu, Q. Zhang, J. Liu, Y. Gao, et al., *Atmos. Environ.* 73 (2013) 11–15, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.02.050>.
- [37] J. Sun, F. Guan, D. Cui, X. Chen, L. Zhang, J. Chen, *Sens. Actuators B* 188 (2013) 513–518, <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2013.07.066>.
- [38] L.M.L. Nollet, *Chromatographic Analysis of the Environment*, third ed., Taylor & Francis Group, New York, 2005.
- [39] U. Wideqvist, V. Vesely, C. Johansson, A. Potter, E. Brorstrom-Lundén, K. Sjöberg, et al., *Atmos. Environ.* 37 (2003) 1963–1973, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(03\)00029-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00029-3).
- [40] N.A. Martin, D.J. Marlow, M.H. Henderson, B.A. Goody, P.G. Quincey, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 871–879, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)01000-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)01000-2).
- [41] J. Roukos, H. Plaisance, T. Leonardis, M. Bates, N. Locoge, *J. Chromatogr. A* 1216 (2009) 8642–8651, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.018>.
- [42] C. Park, G.W. Schade, I. Boedeker, *Atmos. Environ.* 44 (2010) 2605–2614.

II.1.3. Développement d'une méthode d'analyse pour la quantification de 52 COVs

Dans ce paragraphe sont présentés les développements mis au point pour l'analyse et l'échantillonnage des 52 COVs. L'accent est mis au départ sur les améliorations apportées à la méthode de dopage des tubes qui ont permis de résoudre en grande partie les problèmes d'interférences dus au méthanol utilisé pour diluer les références liquides ainsi que d'améliorer la répétabilité de cette étape. A l'appui de l'étude comparative développée précédemment en II.1.2, il a été décidé de développer la méthode de quantification en ATD-GC-FID, ce système possédant également l'avantage de séparer les composés légers sur une 2^{ème} colonne analytique. Cependant, le détecteur FID n'étant pas spécifique, une méthode a également été mise au point en ATD-GC-MS et sera utilisée à titre d'outil qualitatif lors de la campagne de mesures. Ce travail a fait l'objet d'une publication soumise dans le journal Journal of Chromatography A en 2014 [7].

II.1.3.1. Améliorations apportées à la méthode de dopage des tubes à partir de standards liquides

II.1.3.1.a) Présentation du système

La méthode de **dopage manuelle**, présentée ci-avant dans ce manuscrit (Fig. 1, p. 115), a pour inconvénient majeur le dépôt d'une quantité trop importante de solvant (10-20 μ L). Celui-ci est ensuite difficilement éliminé, malgré une étape de vaporisation du solvant en faisant circuler 500 mL d'azote au travers du tube. Cependant, le dépôt manuel de volumes inférieurs à 10-20 μ L à l'aide de μ -pipettes augmente l'incertitude sur le volume déposé.

Pour déposer des volumes plus faibles de l'ordre de 1 à quelques μ L sur les tubes d'adsorbant, une méthode **semi-automatique** a été développée. Pour cela, l'utilisation classique d'un chromatographe en phase gazeuse GC Thermo Finnigan AS 3000 a été détournée afin d'effectuer le dopage des tubes via le système d'injection automatique de l'appareil. Cette méthode est d'ailleurs suggérée par le protocole TO-17 de l'US-EPA [1]. L'injecteur et le tube d'adsorbant sont alors connectés par l'intermédiaire d'un capillaire en silice désactivée (40 cm environ \times 0,32 mm ID). La photographie du système est visible en Figure II- 9.

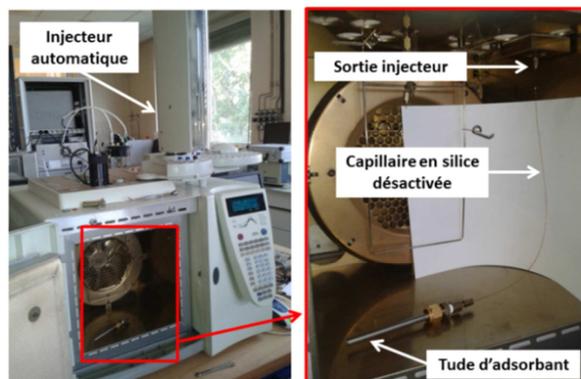


Figure II- 9 Photographie du système de dopage des tubes d'adsorbant

La température de l'injecteur est fixée à 250°C et celle du four à 30-35°C. Le gaz « vecteur » utilisé pour le dopage est le même que dans la méthode initiale dite « manuelle », à savoir l'azote 5.0. La pression en azote appliquée en tête de colonne est de 30 kPa correspondant à un débit en sortie de tube d'environ 50 mL min⁻¹.

II.1.3.1.b) Problèmes rencontrés : contaminations et volume d'injection

Contaminations du système d'injection

Lors d'injections successives de 1 µL de méthanol effectuées afin d'évaluer la diminution de l'aire du pic de méthanol, il a été constaté la présence de 2 pics majeurs sur les chromatogrammes interférant de manière non négligeable sur les interprétations (voir Figure II- 10.a). Des injections identiques effectuées en ATD-GC-MS ont révélé que ces impuretés avaient des compositions de type PDMS qui provenaient, après investigations, de la nature du septum utilisé pour l'injection. En effet, la substitution du septum BTO par un septum TR-Green de chez Thermo Fisher Scientific a permis de réduire drastiquement le problème (voir Figure II- 10.b). Cependant, aucune explication probante quant à la différence de composition des septums n'a été trouvée.

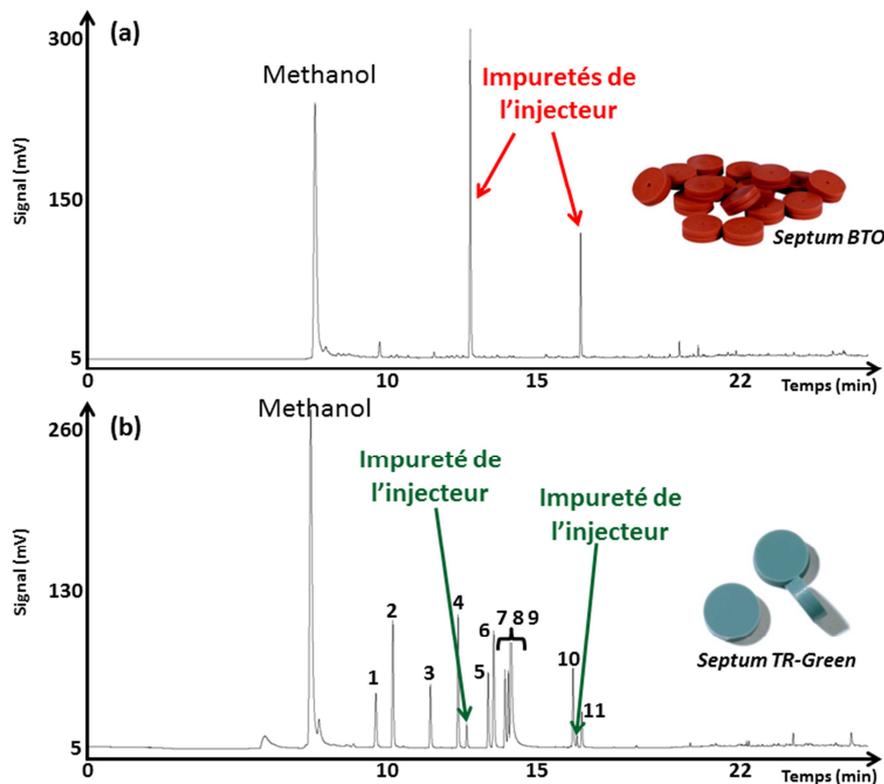


Figure II- 10 Chromatogrammes obtenus en ATD-GC-FID illustrant la présence d'impuretés dues au dopage avec l'injecteur du GC : (a) Avant résolution du problème, utilisation des septums BTO, (b) Après résolution du problème, utilisation des septums TR-Green. Ce chromatogramme a été obtenu sur la colonne Elite-1. 1 : benzène, 2 : trichloroéthène, 3 : toluène, 4 : tetrachloroéthène, 5 : ethylbenzène, 6 : m+p-Xylènes, 7 : styrène, 8 : o-Xylène, 9 : 2-butoxy-ethanol, 10 : 1,2,4-Trimethylbenzène, 11 : 1,4-dichlorobenzène.

Ce problème a, certes été résolu, mais seulement en partie. En effet, il est nécessaire après chaque remise en fonctionnement du GC faisant office de système de dopage, de chauffer le four à haute température (300 °C) une nuit entière car ces interférences réapparaissent systématiquement et ce, malgré le changement des pièces en contact avec le capillaire (septum, liner, nettoyage de l'aiguille, renouvellement régulier du solvant de rinçage, etc.). Pour une mise en place du système de dopage en routine, il serait intéressant de renouveler la totalité des pièces de l'injecteur potentiellement contaminées également.

Le volume d'injection

Suite à ce contretemps, l'étape suivante a consisté à transposer la méthode de dopage manuelle par la méthode automatisée avec une solution standard de COVs préparées dans le méthanol. L'objectif était d'obtenir des coefficients de réponse similaires pour les droites de calibration réalisées selon les 2 méthodes de dopage. Cependant, pour des quantités théoriques déposées sur les tubes identiques (*Exemple* : dopage manuel : 10 ng = 10 $\mu\text{L} \times 1 \text{ mg.L}^{-1}$; dopage GC : 10 ng = 0,5 $\mu\text{L} \times 20 \text{ mg.L}^{-1}$), les courbes de calibration obtenues *via* l'utilisation de l'injecteur de GC ne correspondaient pas à celles obtenues par dépôt manuel de solutions sur le tube. En effet, les pentes des courbes de calibration obtenues avec l'injecteur du GC sont approximativement 2 fois plus importantes, comme le souligne la Figure II- 11.

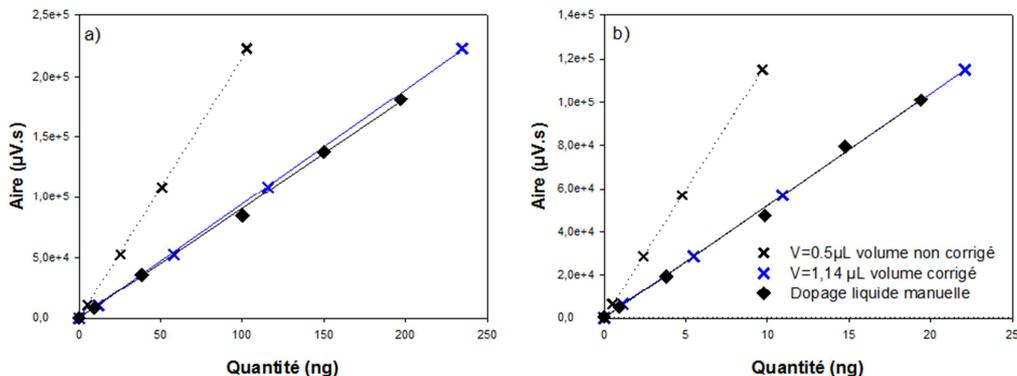


Figure II- 11 Mise en évidence du volume mort de la seringue lors du dopage avec l'injecteur du GC ($V=0,5 \mu\text{L}$) : a) Cas du trichloroéthène, b) Cas de l'éthylbenzène

Le volume réel injecté est donc supérieur à 0,5 μL . Sachant que la seringue de 10 μL (HAMILTON 10 μL , 701N, 26s gauge) utilisée pour le dépôt *via* l'injecteur présente un volume mort exact de 0,64 μL , le volume injecté a été corrigé par cette valeur et les résultats sont présentés sur la Figure II- 11. On constate que les courbes obtenues selon les 2 méthodes se superposent quasiment parfaitement après prise en compte de ce paramètre correctif. Le volume réel injecté est par conséquent égal à $V = 1,14 \mu\text{L}$ (0,5+0,64 μL). Afin d'augmenter la précision sur ce volume, une seringue de 5 μL (HAMILTON 5 μL , 75N, 26s gauge, avec volume mort identique de 0,64 μL) a été utilisée pour les optimisations qui vont suivre. Le volume d'injection est souhaité le plus proche possible de 1 μL afin de limiter au maximum la quantité de solvant injecté.

II.1.3.1.c) Optimisation de la durée de dopage

La durée de dopage idéale est un compromis à trouver entre rapidité de la manipulation, le transfert quantitatif des composés, le perçage des composés et la quantité de méthanol. Afin d'optimiser la durée de dopage, plusieurs tubes ont été dopés avec $V = 1,14 \mu\text{L}$ d'une solution de COVs à $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ durant 2, 5, 10, 20 et 30 minutes successivement. Cette manipulation a été réalisée en triplicat afin d'évaluer la dispersion des valeurs obtenues et la reproductibilité de l'expérience. La durée de dopage optimale a été choisie à 10 min et les résultats relatifs au choix de cette valeur sont présentés aux paragraphes II.1.3.2 et II.1.3.3 suivants. Une durée de dopage de 5 min est d'ailleurs suggérée par la méthode TO-17 de l'US-EPA [1].

II.1.3.1.d) Evaluation de l'effet du débit sur l'adsorption des COVs

Lors de l'étape de dopage, il est probable que les COVs adsorbés sur le tube soit désorbés sous l'effet d'un débit trop important. Afin de vérifier que dans nos conditions ce phénomène n'ait pas lieu, un 2^{ème} tube contenant le même adsorbant a été connecté en aval du 1^{er} tube dopé. L'éventualité du perçage des COVs au travers du tube lors du dopage a été écartée à partir du moment où les résidus présents dans les analyses du 2^{cd} tube étaient, soit absents, soit équivalents aux profils des blancs analytiques. Les expériences ont également été conduites en triplicat et sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.1.3.2. Principaux résultats obtenus

L'objectif était de développer une méthode analytique permettant la quantification de 52 COVs applicable à la fois à des échantillons provenant d'environnements intérieur et extérieur. L'enjeu principal étant de réussir à développer cette méthode en un seul run analytique avec des COVs aux propriétés physico-chimiques variées.

La 1^{ère} étape a consisté à optimiser la séparation des différentes molécules en utilisant l'ATD-GC-FID décrit précédemment en II.1.1.2. La meilleure séparation des 52 COVs a finalement été obtenue en 37 min et le gradient analytique figure dans le Tableau II- 2, ci-dessous. Les chromatogrammes obtenus sur les 2 colonnes sont présentés au paragraphe suivant II.1.3.3. On pourra constater que 2 espèces, l'isooctane (gazeux) et le trichloroéthène (liquide), co-éluent sur la colonne Elite-1. De même, il n'est pas possible de séparer l'acétylène de l'éthène, le n-butane du cis-2-butène, et le n-pentane du cis-2-pentène sur la colonne Rt®-Q-BOND ($T_{\text{max fonctionnement}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$). Notons que cette colonne aurait pu être remplacée par une colonne de type « alumina BOND » permettant la séparation de ces composés ; néanmoins ce type de colonne présente le désavantage de ne pas supporter des températures supérieures à $200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Comme le laboratoire a fait l'acquisition d'un système optionnel (sur le GC-FID et le GC-MS) permettant d'utiliser la cryogénie pour démarrer les gradients de température à des valeurs plus basses,

un certain nombre de gradients a été envisagé pour tenter de séparer ces espèces. Cette technique consiste à injecter du gaz carbonique dans le four du GC lors de son refroidissement afin de pouvoir atteindre des températures comprises entre -40 et 30 °C. L'utilisation de cette option a certes, permis de séparer tous les composés sur la colonne Rt®-Q-BOND mais n'a pas résolu la co-élution sur la colonne Elite-1. En démarrant les gradients à -30 °C, ce système a montré des performances de séparation impressionnantes puisqu'il est réalisable de séparer la quasi-totalité du mélange sur la colonne Elite-1, ce qui n'est pas possible en démarrant un gradient à 40 °C. Cependant, malgré ces performances, ce système consomme du CO₂ en quantités non négligeable ce qui rend difficile l'utilisation d'une telle technique en routine. Cette option a donc été mise à l'écart pour la poursuite du développement de la méthode.

Tableau II- 2 Gradient choisi pour la séparation en GC-FID

Gradient de 37 min		
Switch à 10,6 min		
T (°C)	Pente (°C/min)	Durée (min)
40	-	5
100	10	0
120	2	0
180	10	10

Etant donné qu'il a été démontré au paragraphe II.1.2 que les 2 modes d'injection de l'ATD, « on-line » et désorption de tubes, donnaient des résultats équivalents pour les 6 BTEX en termes de calibration et de sensibilité, ces 2 modes ont été utilisés pour combiner à la fois des étalons gazeux et liquides. Dans la 2^{ème} partie de ce travail, l'accent est mis sur l'optimisation des conditions de dopage des tubes avec l'injecteur automatique présenté précédemment. Finalement, après avoir mis en évidence qu'aucun perçage des COVs n'intervenait dans ces conditions, les paramètres de dopage ont été fixés comme suit :

- Température de l'injecteur : 250°C,
- Température du four : 30-35°C,
- Pression d'azote: 30 kPa, correspondant à un débit d'environ 50 mL.min⁻¹
- Volume d'injection corrigé : 1.14 µL
- Durée de dopage : 10 min.

Une 3^{ème} partie est consacrée aux paramètres analytiques de la méthode et il est montré que pour la plupart des COVs, les valeurs des coefficients de corrélation R² obtenues sont de 0,99 à l'exception du propanal et de l'acétone. Les limites de détection varient entre 0,1 et 0,8 ng pour la majeure partie des composés mis à part pour l'acroléine, le propanal, les tri- et tetrachloroéthènes où les valeurs sont plus importantes. Ces valeurs ont été transposées en concentrations équivalentes dans

l'air pour un volume prélevé de 3 L. Les valeurs des limites de détection dans l'air résultantes varient ainsi de 0.02 à 0.47 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour les m+p-xylènes et le propanal, respectivement.

Une 4^{ème} partie est dédiée à des expériences de laboratoire visant à piéger des concentrations connues de polluants gazeux en mélange sur des tubes contenant un adsorbant spécifique de type Air Toxic. Ces expériences ont été effectuées en vue de l'application de la méthode à la campagne du projet MERMAID détaillée au chapitre IV. Cette approche a nécessité l'utilisation d'un préleveur automatique conçu et réalisé dans notre laboratoire. Plusieurs débits ont été testés et la durée d'échantillonnage a été adaptée de manière à obtenir un volume final de 3L. Les conditions permettant d'obtenir le meilleur compromis entre durée d'échantillonnage et sensibilité ont été fixées à 30 min à un débit de 100 mL.min⁻¹. En effet, le débit doit être ajusté de manière à ne pas dépasser le Safe Sampling Volume (SSV) [1]. En ce qui concerne la sensibilité, en prenant en compte la contrainte imposée par le SSV, le volume d'air prélevé doit être suffisant pour assurer une bonne détection des analytes par le détecteur. Tous les détails concernant le prélèvement des échantillons d'air fait l'objet du paragraphe II.1.4 qui suit cette partie.

*II.1.3.3. Article 2 soumis dans la revue Journal of Chromatography****Determination of Volatile Organic Compounds in air by coupling on-line and multisorbent adsorption followed by thermal desorption-GC-dual FID analysis***Céline LIAUD¹, Sarah CHOUVENC¹ and Stéphane LE CALVÉ^{1,2,*},¹*Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515), CNRS – Université de Strasbourg, Strasbourg, France*²*In'Air Solutions, 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg, France**** Corresponding author. Fax: (0033) (0)3 68 85 04 02. E-mail address: slecalve@unistra.fr****Abstract**

The development of an analytical method based on thermal desorption coupled to GC-FID with a dual column system in order to measure air concentrations of 52 VOCs has been successfully achieved. This method requires two types of calibration, one with gaseous standards (alkanes, alkenes, acetylene and some monoaromatic compounds) based on on-line injection, and one with liquid standards (monoterpenes, some monoaromatic compounds and alkanes, aldehydes and ketones) using the cartridge desorption mode of the thermal desorber. Desorption conditions for the thermal desorber (temperature and duration) have been optimized. The analytical performances were adequate for most of the VOCs with R² values of 0.99 (except for propanal and acetone). LOD and LOQ values varied between 0.1-0.8 ng and 0.2-2.0 ng for most compounds corresponding to airborne concentrations values 0.02-0.3 and 0.07-0.6 µg m⁻³ (for a sampling volume of 3L), respectively. Nevertheless, higher LOD and LOQ values were observed for light aldehydes and chloroethenes. In order to perform air measurements, we determined the most suitable sampling conditions to trap quantitatively the main part of the targeted VOCs. It appears that 100 mL min⁻¹ during 30 minutes is an appropriate compromise between sampling duration and sensitivity.

Keywords

VOCs analysis, Thermal desorption, GC-FID, GC-MS, Indoor Air.

1. Introduction

Airborne Volatile Organic Compounds (VOCs) are compounds with high volatility in Normal Conditions of Temperature and Pressure (NTP) [8] such as hydrocarbons, halogenated hydrocarbons, alcohols, ketones, aldehydes, amines, monoterpenes, etc. The concentration of VOCs in air vary depending on the emission sources, the atmospheric conditions such as the ambient temperature or the

relative humidity, their chemical reactivity and their possible containment in indoor or outdoor environments [9].

Both outdoor and indoor airs contain traces of many organic species and their analysis is then an attractive analytical challenge. Outdoor emission sources include pollutants generated from vehicle exhausts and industrial processes [10–12] and one of the major emitted pollutant is Benzene [13–16]. Besides, the European Commission has established for benzene a limit of exposure of $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (= 1.6 ppb) on an average period of one year. In addition, the International Agency for Research on Cancer (IARC) has classified Benzene as a carcinogenic and mutagenic substance of group 1 [17]. Emissions sources responsible for indoor pollutants occurrence mostly originate from materials or products used within the building and also daily activities directly related to occupants [13,18–24].

Several studies performed in European Environments reported VOCs concentrations values in the range of $\mu\text{g m}^{-3}$. A French national survey [25] occurring in 567 French dwellings reported median values varying from 1.0 to $19.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for styrene and formaldehyde, respectively. After formaldehyde, the highest median concentrations and its range were the following (in units of $\mu\text{g m}^{-3}$): 13.6 (12.6-14.7) for hexanal, 12.2 (11.4-13.7) for toluene and 11.6 (10.8-12.3) for acetaldehyde. For alkanes, indoor values ranged from 4.8 to $7.1 \mu\text{g m}^{-3}$ [25]. Outdoors, concentrations were lower with median values ranging from 0.4 to $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for styrene and toluene, respectively. Alkanes levels reached values near from $2 \mu\text{g m}^{-3}$ in outdoor [25]. These values are in agreement with another study performed in 490 French dwellings where median concentrations ranged between 0.5 and $19.4 \mu\text{g m}^{-3}$ for trichloroethene and formaldehyde. Here again, toluene and hexanal were the most concentrated indoor pollutants after formaldehyde [26,27]. In addition, indoor and outdoor concentrations of 24 VOCs including 6 alkanes, 8 monoaromatics, 2 monoterpenes, 4 aldehydes, 1 ketone, 1 alcohol and 2 glycol ethers, were monitored in the frame of the AIRMEX study in 11 European cities and were also consistent with the previous ones. Indeed, indoor VOCs values varied approximately between 0.4 and $30 \mu\text{g m}^{-3}$ whereas outdoor values were much lower from 0 to $10 \mu\text{g m}^{-3}$ [28].

As demonstrated with literature values, the analysis of VOCs, whatever the environment, requires a high sensitive analytical method because concentrations can reach low levels. Indeed, due to the dilution effect generated by the atmosphere, outdoor concentrations are often lower than indoor ones [14,25], with the exception of measurements near emission sources. Therefore, several air sampling strategies have been developed: adsorbent cartridges using active or passive sampling [9,29,30], canisters [31,32], Teflon or Tedlar bags [33]. Once sampled, a wide range of detection methods and instruments have been applied to quantitatively analyze VOCs in ambient air. The most widespread analytical techniques are gas chromatography (GC) equipped with either a Flame Ionization Detector (FID) or Mass Spectrometry (MS) [6,21,34,35].

The objective of this study is to develop an analytical method allowing the quantification of various VOCs found either in indoor or outdoor environments in the range $0.1\text{-}20 \mu\text{g m}^{-3}$. The concentrations of targeted 52 VOCs are significantly higher than in the AIRMEX study [28] and

include alkanes, alkenes, monoaromatics, monoterpenes, aldehydes and ketones. The analysis in a single run of such various VOCs owning different physico-chemical properties is a challenging analytical development. This latter is based on a previous work focused on BTEX analysis [6] which has been extended to the above mentioned families of chemical compounds. The first part of this work concerns the separation of 52 VOCs using a specific GC-FID equipped with two columns and a Dean switch. Since some VOCs are not available in gas phase, a method involving liquid standards has been developed. The third part is focused on the optimization of desorption of VOCs in terms of both flow rate and temperature. Finally, the last part concerns the validation of the method including both analytical calibration and sampling. For this latter, an automatic sampler has been designed in our laboratory.

2. Material description

2.1. Chemicals and materials

The reference compounds reported in Table 1 and used to prepare standard liquid mixtures were purchased from Sigma Aldrich or Fluka. Their purity ranges from 98 to 100%. Propanal, acrolein, pentanal, 3-carene, camphene, d-limonene, and hexane have a purity ranging from 90 to 97%. A 100 ± 7.5 mg L⁻¹ liquid standard mixture including 15 monoaromatic compounds as well as trichloroethene and tetrachloroethene was purchased from Cluzeau Info Labo (France). LC-MS methanol used to prepare the solutions was purchased from Fluka and exhibits a purity superior to 99.9%. These standards were used to perform sorbent tubes spiking.

Perkin Elmer stainless steel tubes (6.35 mm external diameter, 88.9 mm long) with CarboxenTM B adsorbent were obtained from Supelco (Bellefonte, PA, USA). These tubes were packed with approximately 200 mg of CarboxenTMB with granulometry of 60/80 mesh. The choice of such an adsorbent was explained by Liaud et al. (2014) [29].

On-line calibration curves were obtained with a gas standard mixture of 11 alkanes, 10 alkenes and 1 alkyne (Table 1) purchased from Air liquid (Domdidier, Switzerland). The initial concentration for each compound was 100 ppb with 10% uncertainty. Another gas standard mixture (TO-14A) of 14 monoaromatics from Restek (Bellefonte, PA, USA) was used (Table 1). This latter had a concentration of 1 ppm for each VOC with 10% uncertainty. Nitrogen (99.999%) used for dilution was obtained from Messer (Puteaux, France). Mass flow controllers from Bronkhorst (Montigny les Cormeilles, France) were used for dilutions: dynamic range within 0-5 L min⁻¹ for nitrogen, within 0-100 mL min⁻¹ for the mixture of alkanes, alkenes and alkyne and within 0-50 mL min⁻¹ for monoaromatics. The mass flowmeters uncertainty on full scale was 0.1 % whereas accuracy on measured value was 0.5 %. Helium (99.9995 %) and air (99.999 %) for gas chromatography and detectors were also obtained from Messer. Hydrogen for detectors was produced by a hydrogen generator HyGen 200 from CLAIND (Lenno, Italy).

2.2. Analytical instrumentation

Cartridge spiking with liquid standard

The liquid spiking step on sorbent tubes was carried out automatically *via* an home-made converted GC injection port, ThermoFinnigan AS3000 (Milan, Italy) with a syringe in splitless mode [36]. The CarboPackTMB tube was connected to the injection port *via* a 40 cm deactivated silica column, with a ¼ inch stainless-steel connection fitted with a polytetrafluoroethylene (PTFE) ferrule.

The injector and oven temperatures were fixed to 250°C and 30-35°C, respectively. A 30 kPa nitrogen pressure was applied at the head of the column to ensure an approximate flow rate of 50 mL min⁻¹ at the exit of the CarboPackTMB tube.

Thermal desorption

Samples were injected by Automated Thermal Desorption (ATD). The thermal desorber was a Turbomatrix 350 ATD (PerkinElmer, Waltham, MA, USA) with an on-line accessory and an autosampler, allowing either gas mixtures injections or sorbent cartridge analyses. The cold trap (Air monitoring Trap, Perkin Elmer) was maintained at -30 °C. After a short primary desorption (1 min), the cold trap was rapidly (rate of 40 °C s⁻¹) heated from -30 °C to 300 °C, and maintained at this temperature for 5 min (secondary desorption). Analytes were then injected onto the capillary column *via* a transfer line heated at 250 °C and the outlet split was fixed to 5 mL min⁻¹. Desorption temperature and duration have been optimized and are further discussed in this work.

Chromatographic system description

Analyses were performed by ATD-GC-FID: Automated Thermal Desorption (ATD) with capillary Gas Chromatography (GC) coupled with Ionization Flame Detector (FID).

The system was a Perkin Elmer gas chromatograph Clarus® 580 with a dual column system and twins FID. A capillary column, Perkin Elmer Phase Elite-1, 60 m × 0.25 mm ID × 0.25 µm (film thickness) was used to separate heavy compounds. The second column, Restek Rt®-Q-BOND, 30 m × 0.32 mm × 10 µm, enables the separation of the lightest compounds of interest. After a first separation on the Elite-1 column, a Dean Switch system allows to split the sample into fractions according to the analytes properties so that the VOCs are conducted either on the first FID for detection (see Fig. 1.b) or on the Rt®-Q-BOND column in order to separate light VOCs (see Fig. 1.a). The two detectors operated with a hydrogen gas flow of 40 mL min⁻¹ and an air gas flow of 400 mL min⁻¹. The attenuation was fixed to -6, the offset value was set to 5 mV and the flame temperature to 250 °C. VOCs identification was based on the match of the retention times. Quantification was conducted by the external standard method.

Table 1. List of targeted compounds and their peak number on chromatograms

Family	Compound	Molecular formula	Peak number
Aldehydes	Acrolein (Prop-2-enal)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$	12
	Propanal	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHO}$	13
	Butanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CHO}$	21
	Pentanal (Valeraldehyde)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CHO}$	26
	Hexanal	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CHO}$	31
Ketones	Acetone	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	14
	2-Butanone	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	22
Monoaromatics	Benzene	C_6H_6	25
	Toluene	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	30
	Ethylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_2\text{H}_5$	35
	m-Xylene (1,3-dimethylbenzene)	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_2$	36+37
	p-Xylene (1,4-dimethylbenzene)	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_2$	36+37
	o-Xylene (1,2-dimethylbenzene)	$\text{C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_3)_2$	39
	Styrene	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	38
	1,3,5-Trimethylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_3$	42
	1,2,4-Trimethylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_3$	44
	1,2,3-Trimethylbenzene	$\text{C}_6\text{H}_3-(\text{CH}_3)_3$	48
	Chlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}$	34
	1,3-Dichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}_2$	45
	1,4-Dichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}_2$	46
	1,2-Dichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}_2$	49
1,2,4,-Trichlorobenzene	$\text{C}_6\text{H}_3-\text{Cl}_3$	52	
Terpenes	α -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	40
	Camphene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	41
	β -Pinene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	43
	3-Carene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	47
	d-Limonene	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	50
Alkyne	Acetylene	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	1
Alkenes	Ethene	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2
	Propene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	4
	1-Butene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	7
	1,3-Butadiene	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	8
	Cis-2-butene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	10
	Trans-2-butene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	11
	1-Pentene	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	16
	Cis-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	20
	Trans-2-pentene	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	18
	Isoprene	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$	17
	1-Hexene	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	23
Alkanes	Ethane	CH_3-CH_3	3
	Propane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	5
	Isobutane	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	6
	n-Butane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3$	9
	Isopentane	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	15
	n-Pentane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	19
	n-Hexane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$	24
	n-Heptane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$	29
	Isooctane	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	27
	Octane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	32
	Undecane	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{CH}_3$	51
	Chlorinated alkenes	Trichloroethene	$\text{ClCH}=\text{CCl}_2$
Tetrachloroethene		$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	33

3. Optimization of the analytical method

3.1. Optimization of the chromatographic separation

The best separation for the 52 VOCs by ATD-GC-FID was obtained with an oven program as follows: initial temperature at 40°C and maintained for 5 min, increased to 100°C at a rate of 10°C min⁻¹, then increased to 120°C at a rate of 2°C min⁻¹, finally increased to 180°C at a rate of 10°C min⁻¹ and maintained at 180°C for 10 min. The analysis lasted for 37 min. Helium carrier gas flow in the analytical columns was set to 1.2 mL min⁻¹. The Dean Switch time was set to 10.6 min and operated as follows: from 0 to 10.6 min, light VOCs from C₂ to C₆ (hexane) were eluted first on the two columns in series, while after 10.6 min, the heavier VOCs from C₆ (benzene) to C₁₁ eluted only on the Elite-1 column. Fig.1 shows the separation on both columns.

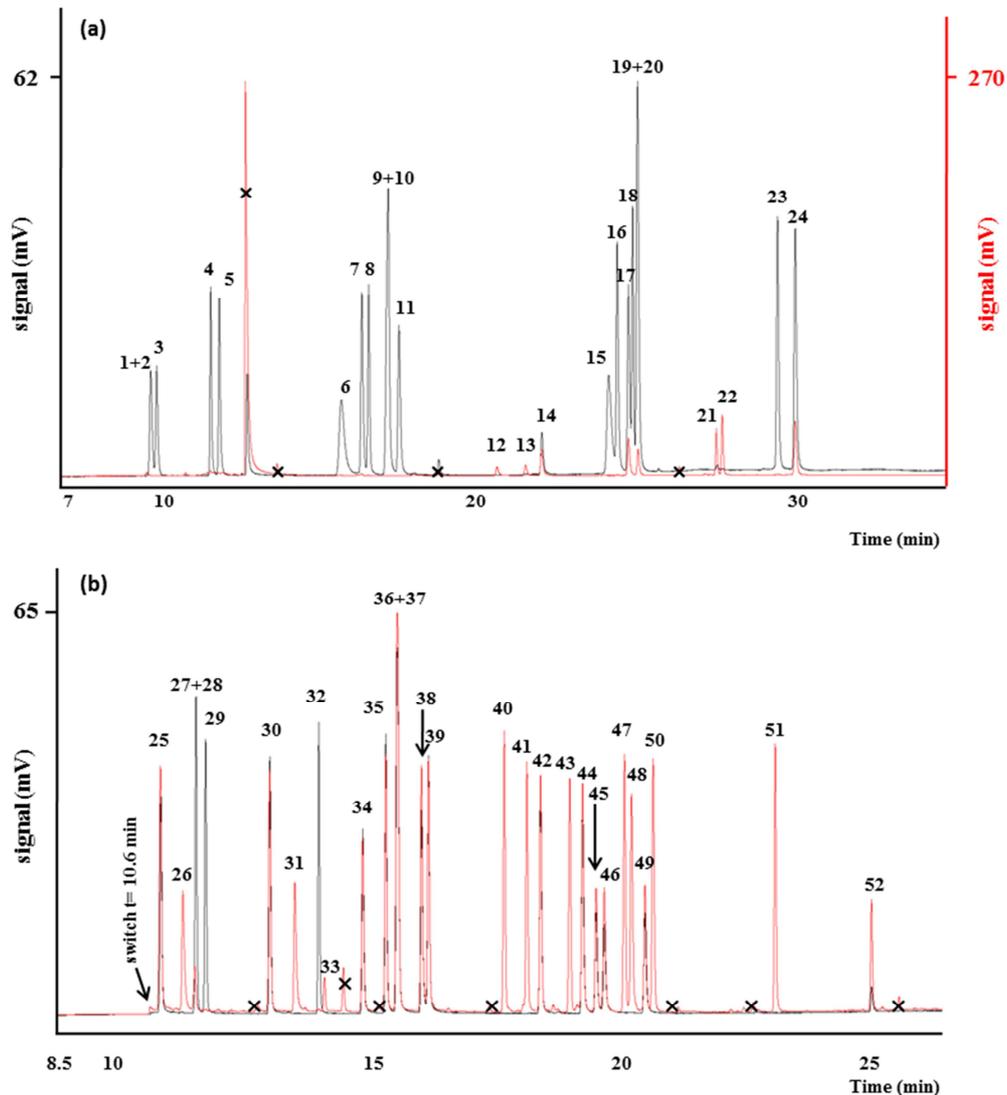


Figure 1. Chromatograms of 52 VOCs standards: a) Superposition of a 20 ppb on-line standard (black line) and a 50 ng liquid standard (red line) with the Rt-Q-BOND column of the ATD-GC-FID system, b) Superposition of a 10 ppb on-line standard (black line) and a 20 ng liquid standard (red line) with the Elite-1 column of the ATD-GC-FID system.

3.2. Optimization of the spiking step for liquid standards

3.2.1. Assessment of the dead volume of the syringe on the GC injector

The goal of this study was to transpose a manual spiking method previously described by Liaud *et al.* [6] on sorbent tubes to an automated system using a GC injector. This was realized in order to limit the solvent quantity which widely interfered on chromatograms. By using either a manual or an automated method, a fixed quantity (0.5-20 ng) was transferred into sorbent tubes by injecting 10 μL and 0.5 μL of solution, respectively. Calibration curves obtained did not superimpose as shown in Fig.2.a) and 2.b) for trichloroethene and ethylbenzene, respectively. Indeed, the calibration curves slopes were 2 times higher when using the GC injector. It suggests that the injected volume was superior to 0.5 μL . However, it turned out that the 5 μL syringe (Hamilton, Nevada, USA) of the GC injector had a dead volume equal to 0.64 μL (manufacturer's specifications). Therefore, the exact volume was 1.14 μL (0.5+0.64 μL). After correction of the injected volume, the calibration curves almost superimposed. Since methanol impurities were observed on chromatograms during further analyses, an injected volume close to 1 μL was chosen to decrease the amount of solvent transferred onto the sorbent tubes. Consequently, the exact injected volume was fixed to 1.14 μL in place of an uncorrected volume of 0.5 μL .

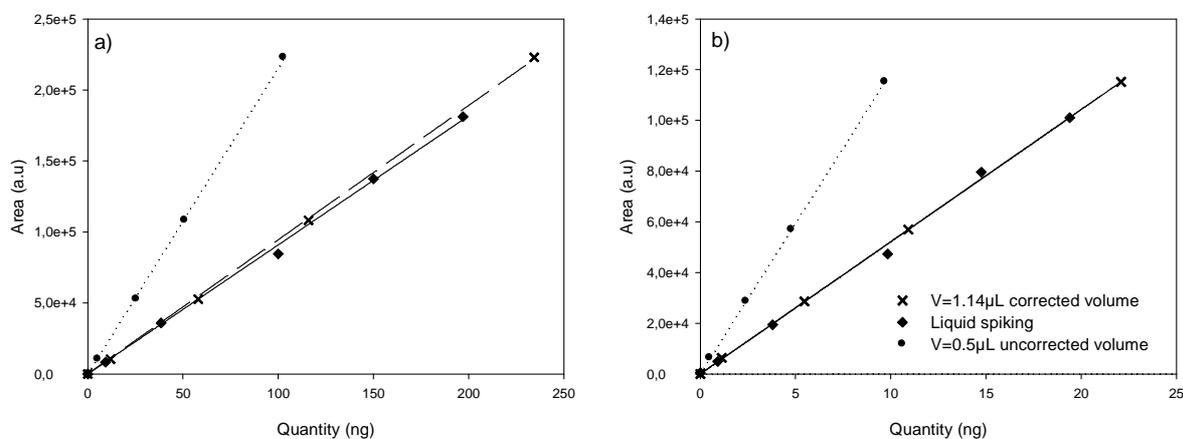


Figure 2. Assessment of the dead volume of the syringe for the spiking step with the GC injector for: a) Trichloroethene and b) Ethylbenzene.

3.2.2. Spiking time

Sorbent tubes were spiked with a 20 mg L^{-1} VOCs solution. Different spiking times were tested: 2, 5, 10, 20 and 30 minutes. This experiment was performed in triplicate and the spiking GC parameters were as follows: injector temperature of 250 $^{\circ}\text{C}$, oven temperature of 30-35 $^{\circ}\text{C}$, a nitrogen pressure of 30 kPa and an injected volume of 1.14 μL . The spiking time did not affect significantly the area values for each compound except for acetone (Fig.3.c). This is explained by a contamination of

the sorbent tubes with this solvent during this optimization step. The maximum error was 34.8% for a spiking time equal to 5 min with respect to acetone. The variation coefficients (VC) were 2.5% for monoaromatics, 4.1% for terpenes, tri- and tetra- chloroethenes and 7.9% for aldehydes and ketones. Besides, methanol peak areas decreased by half from 2 to 30 min, when increasing the spiking time. More details about the reduction of methanol peak area are provided in supplementary data in Figure S1. Consequently, it was relevant to fix the spiking time at 10 min, since it seems the best compromise between spiking performances and duration.

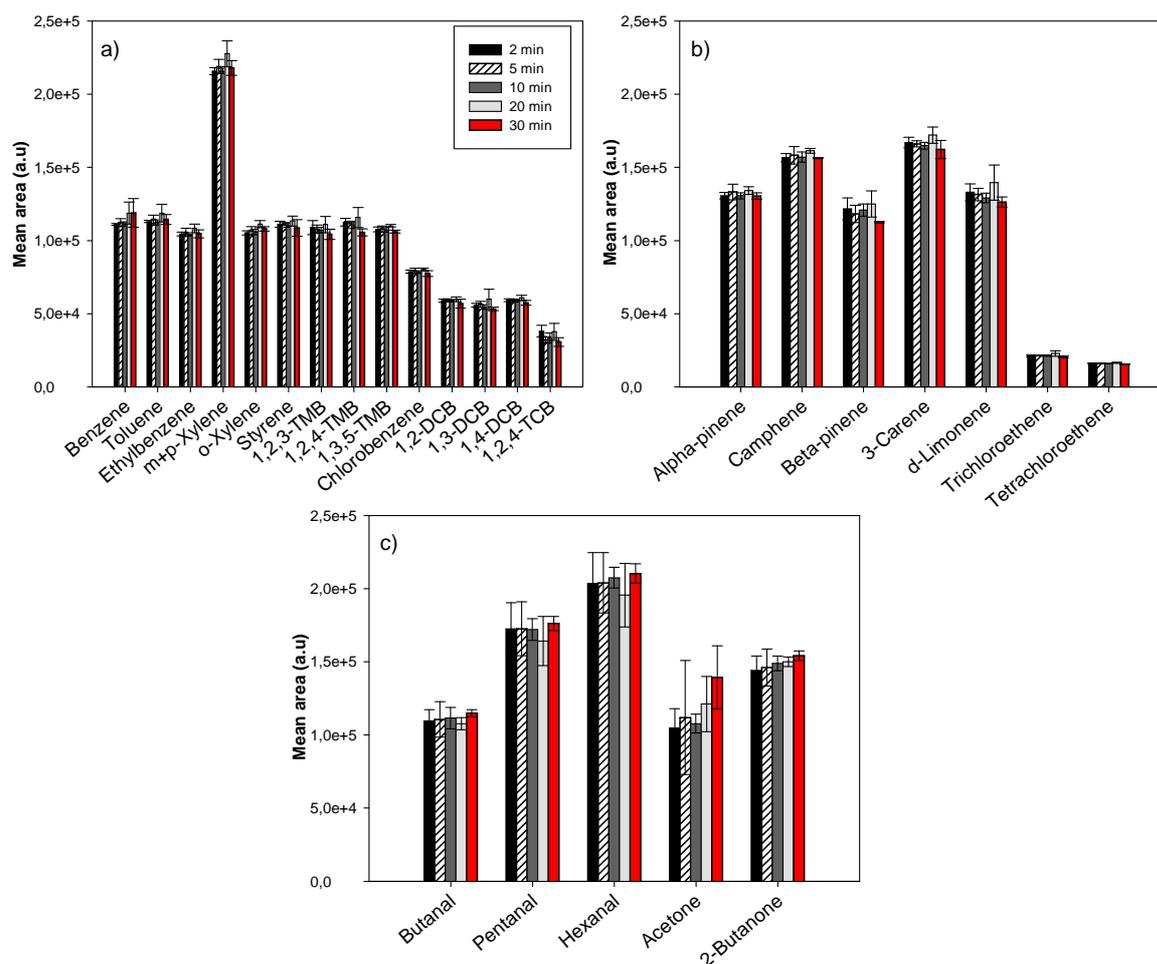


Figure 3. Optimization of spiking time for: a) Monoaromatic compounds, b) Terpenes, tri- and tetrachloroethene and c) Aldehydes and ketones. Experiment parameters: injector temperature = 250°C, oven temperature = 30-31°C, P_{N_2} = 30 kPa, volume injected = 1.14 μ L, standard concentration = 20 mg L^{-1} . Error bars correspond to the standard deviations calculated for three replicates.

3.2.3. Spiking nitrogen flow assessment

During the spiking step, desorption of VOCs from sorbent can occur due to too high nitrogen flow. The following experiment aims at verifying that no breakthrough occurs in our experimental spiking

conditions. Regarding our previous results, the spiking GC parameters were the following: injector temperature of 250°C, oven temperature of 30-35°C, a nitrogen pressure of 30 kPa, an injected volume of 1.14 μL and a spiking duration of 10 min. Hence, a second tube was connected in series with the first spiked tube to assess the breakthrough of the targeted VOCs. This experiment was performed in triplicate. For all investigated VOCs the amounts found on the first tube represent more than 94 % (see Fig.4).

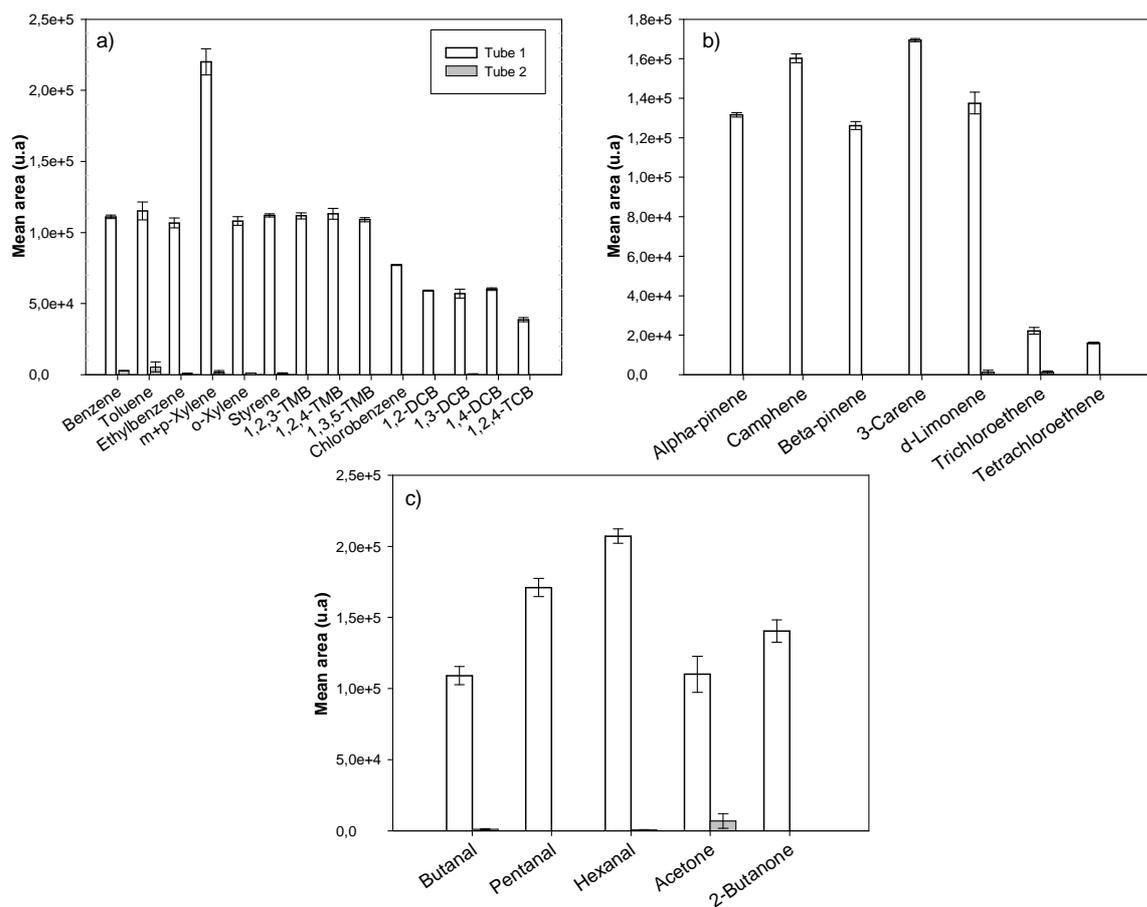


Figure 4. Breakthrough assessment during spiking step for: a) Monoaromatic compounds, b) Terpenes, tri- and tetrachloroethene and c) Aldehydes and ketones. Tube 1 corresponds to the spiked tube and tube 2 is connected to the first one to assess compounds breakthrough. Experiment parameters: injector temperature = 250°C, oven temperature = 30-31°C, P_{N_2} = 30 kPa, volume injected = 1.14 μL , standard concentration = 20 mg L^{-1} , spiking time = 10 min. Error bars correspond to the standard deviations calculated for three replicates.

The variation coefficients (VC) of the first tube were 2.6% for monoaromatics, 2.9% for terpenes, tri and tetra- chloroethenes, 5.1% for aldehydes and ketones. However, Fig. 4 shows that d-limonene, trichloroethene, acetone and a few BTEX were detected on the second tube. The small amounts detected on the second tube varied more than 40% for most VOCs due to residual compounds

remaining in the tube after repetitive conditioning (Temperature 350 °C, Helium flow rate 50 mL min⁻¹, duration tested 30-60-120 min). Our blank analyses confirmed this observation, previously observed by Kim and Kim (2012) [37]. Considering the minor part of VOCs found in the second tube, no breakthrough of the analytes had to be considered.

3.3. Optimization of the desorption step with ATD

3.3.1. Desorption time

The optimal desorption should ensure a complete desorption for the targeted VOCs. The helium flow rate during this step was 25 mL min⁻¹ so as to work with similar conditions than those used for on-line sampling [6]. The responses for all of the compounds were tested at 270 °C by varying the desorption time from 10 to 40 min, as shown on Fig.5. This experiment was carried out in triplicate. The desorption time did not affect significantly the peaks areas for most of the compounds at 270°C. Indeed, the errors with respect to areas were 2.7% for monoaromatics, 4.3% for alkanes, alkenes, tri- and tetra-chloroethenes, 3.3% for terpenes and 8.8% for aldehydes and ketones. Nevertheless, peaks areas varied for 1,2,4-TCB (Fig. 5.a), d-limonene (Fig. 5.b) and more significantly for undecane (Fig. 5.d) since these heavy compounds were more likely to stay trapped by the sorbent. However, the peaks areas did not vary after 30 minutes for 1,2,4-TCB and 20 minutes for d-limonene, showing that they were quantitatively desorbed after. As regards undecane, a huge increase of 79 % was observed for the mean peak area suggesting a partial desorption of this compound at 270 °C. In addition, undecane exhibits large variation coefficients ranging from 30 to 80 %. As a heavy compound (C₁₁), undecane was not subject to desorb easily. This is why, a higher temperature and/or time desorption was needed to obtain a quantitative desorption. Furthermore, the peak areas for isoprene, pentane and hexane were not consistent with the global trend observed. For hexane, this behavior can be explained by a contamination with this solvent. In addition, as light alkanes (C₅-C₆), these compounds were not stable in solution. Thus, they were not used for the development of the spiking and desorption steps since they were available and stable as gas references. Finally, a desorption time equal to 30 min seems to be the best compromise between desorption performances and duration.

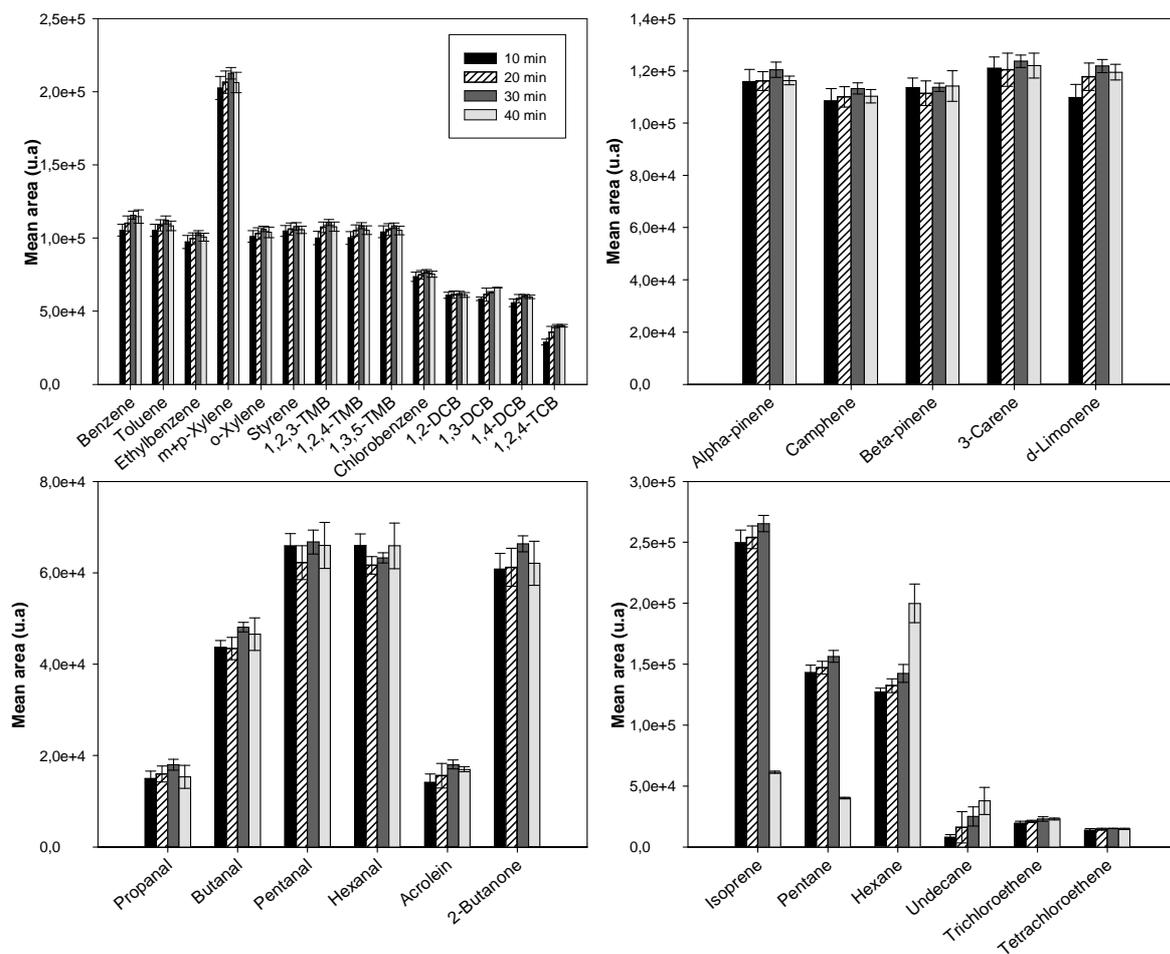


Figure 5. Optimization of desorption time at 270 °C and 25 mL min⁻¹ for VOCs : a) Monoaromatic compounds, b) Terpenes, c) Aldehydes and Ketones, d) Alkanes, alkene, tri- and tetrachloroethene. Error bars correspond to the standard deviations calculated for three replicates.

3.3.2. Desorption temperature

Further temperatures, from 220 to 350 °C, were tested for a desorption time equal to 30 min (Fig.6). From 250°C, the areas did not vary significantly for all of the compounds except for aldehydes, ketones, hexane and undecane. The minimal desorption temperature needed to desorb carbonyls was 270°C. These results are in agreement with Roukos *et al.* [38] who found that a temperature of 280 °C was the best compromise for the measurement of oxygenated volatile organic compounds. Indeed, this authors reported that an higher desorption temperature was responsible for a peak area decrease of 9 % for acetone [38]. The behaviours of acetone and hexane, in our case, were due to contamination of sorbent tubes. For undecane, the areas increased by 95% between 220 and 320°C while its VC decreased by half between these temperatures. From 300°C, VC ranged from 0.8 to 4.6%. Nevertheless, it was necessary to desorb at 320°C to analyze undecane quantitatively. For

most compounds, the variation coefficient was minimal at 320°C. Consequently, 320°C was a suitable temperature for a quantitative desorption of all the compounds.

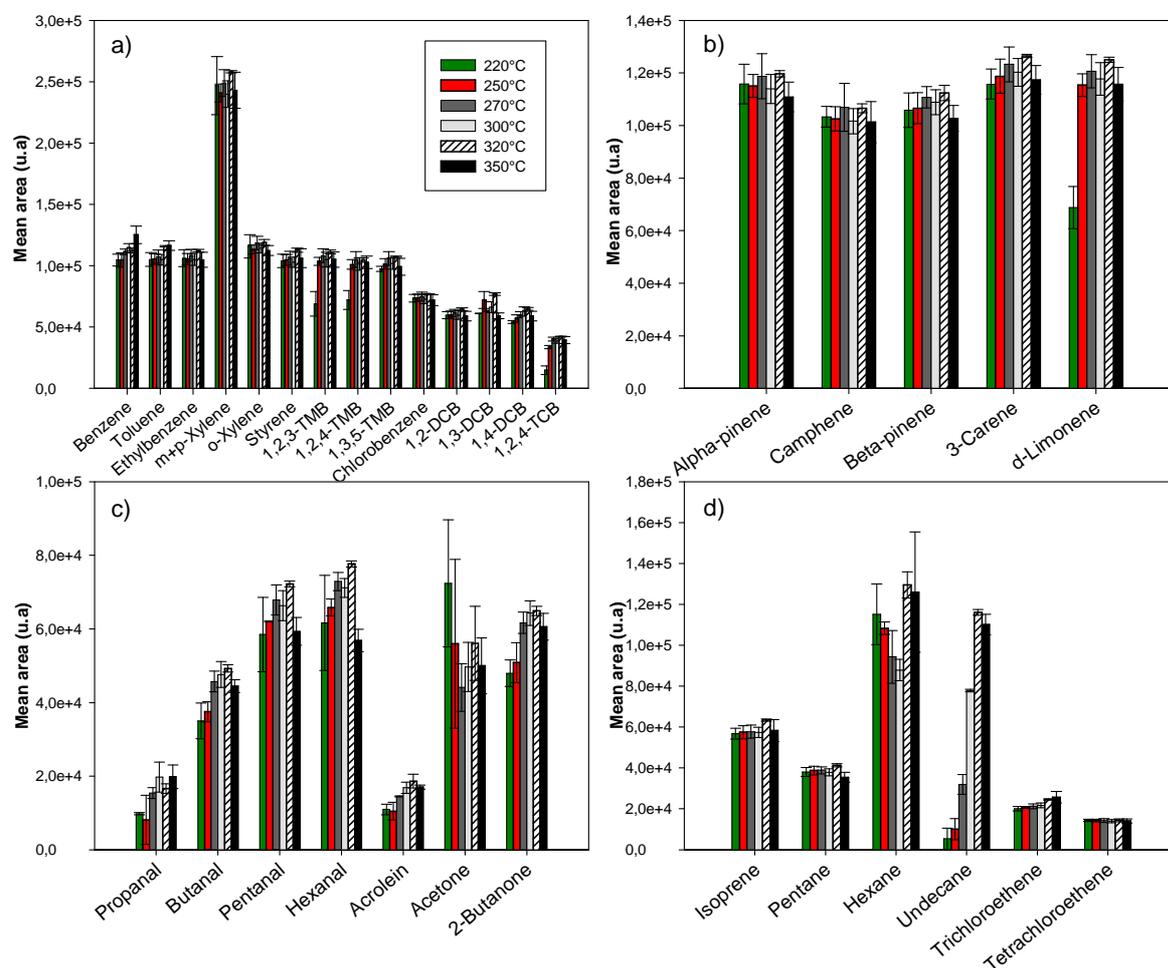


Figure 6. Optimization of desorption temperature at 30 min and 25 mL min⁻¹ for VOCs : a) Monoaromatic compounds, b) Terpenes, c) Aldehydes and Ketones, d) Alkanes, alkene, tri- and tetrachloroethene. Error bars correspond to the standard deviations calculated for three replicates.

4. Analytical performances

4.1. Calibration curves and linearity

On-line and liquid calibration curves (8-10 points) were performed by GC-FID. Linearity is defined as the range of sample concentration where the peak area is proportional to concentration. The linearity response has been evaluated by means of the determination coefficient R². R² values were 0.99 for all on-line calibration curves (Fig.7). As regards liquid calibration curves, R² values were equal to 0.99 except for propanal (0.98) and acetone (0.98). All the calibration parameters and the type of calibration chosen for individual compounds are summarized in supplementary data (Table S2).

Note that the analytical blanks were not subtracted explaining why some VOCs calibration curves did not fit by origin intercepts (Table S2).

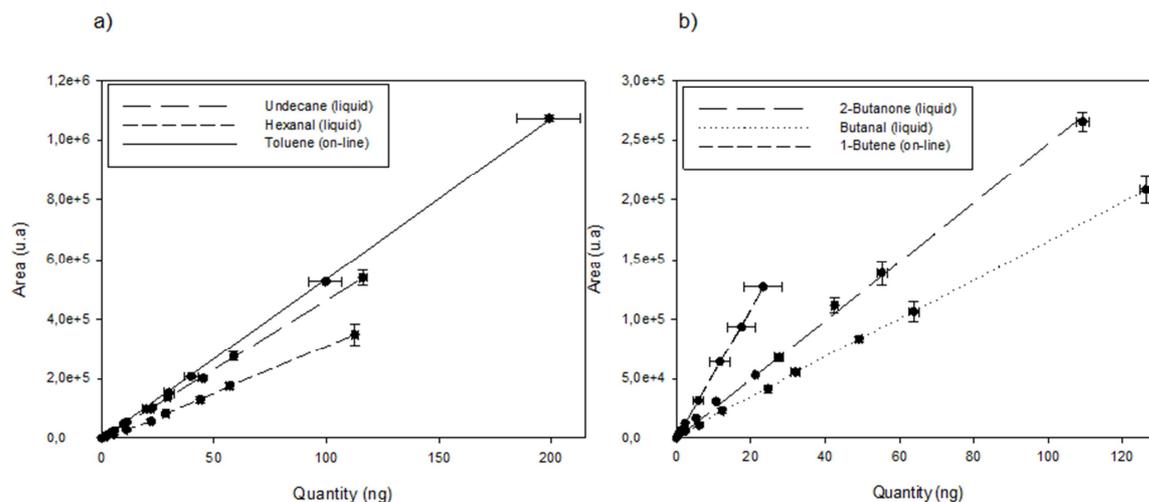


Figure 7. Examples of calibration curves of: a) heavy VOCs and b) light VOCs. The vertical bars correspond to standard deviations and the horizontal bars correspond to errors on concentrations.

Liquid standard concentrations ranged from 0.2 to 50 mg L⁻¹ (0.2-56 ng, i.e. 0.07-20 µg m⁻³ considering a sampling volume of 3 L) for monoaromatics and from 0.2 to 100 mg L⁻¹ (0.2-110 ng, i.e. 0.07-35 µg m⁻³) for aldehydes, ketones, terpenes and alkanes. The concentration range for on-line calibration was 0.1-20 ppb (0.2-30 ng, i.e. 0.07-10 µg m⁻³) for monoaromatics (0.1-100 ppb (0.2-200 ng, i.e. 0.07-70 µg m⁻³) for toluene) and 0.1-20 ppb (0.1-25 ng, i.e. 0.03-8 µg m⁻³) for alkanes and alkenes. Each calibration point was performed in triplicate. Reproducibility (inter-day) was expressed using the variation coefficient (VC). For the on-line mode, the averages VC were 4.6% for BTEX, styrene and trimethylbenzenes, 9.8% for chlorobenzene and dichlorobenzenes, 3.5% for alkanes and 4.3% for alkenes. For the tube desorption mode, the averages VC were 8.2% for BTEX, styrene, trimethylbenzenes, 10.7% for tetrachloroethene, 6.9% for chlorobenzene and dichlorobenzenes, 8.4% for aldehydes and ketones, 5.5% for terpenes and 10.1% for alkanes. The accuracy was assessed on several points; each one was performed in triplicate. The method was accurate if the recalculated concentration were between 90% and 110% of the real concentration. We accepted an accuracy of 20% for the on-line mode for n-butane and cis-2-butene as well as n-pentane and cis-2-pentene, since these compounds co-elute.

As explained previously, it was necessary to perform two types of calibration since some compounds were only available as liquid or gaseous standards. Nevertheless, some VOCs allowed to carry out the two types of calibration. In such case, on-line calibration curves were favored to perform a quantitative analysis since their VC values were lower than those obtained by using liquid calibration curves. In addition, less memory effect could be observed compared to liquid calibration.

4.2. Detection, quantification limits and blanks

The Limit Of Detection (LOD) was evaluated as 3 times the signal to noise ratio ($S/N=3$) and Limit Of Quantification (LOQ) as 9 times the signal to noise ratio ($S/N=9$). For gaseous standards, a mixture of the target compounds at 0.1, 0.2 and 0.5 ppb was analyzed. The S/N ratio has been evaluated by directly measuring the height of the small peak and the noise, defined as the height between the maximum and the minimum baseline response.

The LOD and LOQ values varied from 0.1-0.8 ng and 0.2-2.0 ng for most compounds. However, higher LOD and LOQ values have been observed for acrolein, propanal and tetrachloroethene (1.4 and 4.0 ng) and trichloroethene (1.1 and 3.4 ng). The LOD and LOQ values were transposed to airborne concentrations for a sampling volume of 3L. The resulting airborne LOD ranged from 0.02 to 0.47 $\mu\text{g m}^{-3}$ for m+p-xylenes and propanal, respectively. The corresponding airborne LOQ range was from 0.07 to 1.41 $\mu\text{g m}^{-3}$ for m+p-xylenes and propanal, respectively. These values are convenient for quantification of compounds in air and are similar to those obtained by other studies, except for light aldehydes where our LOD are higher [21,36,39].

Analytical blank with only nitrogen was realized before each calibration in the on-line mode. Analytical blank for the 2-stage-desorb mode was performed with a tube spiked with methanol only. All the analytical parameters necessary for validation are provided in supplementary data (Table S2).

5. Optimization of the sampling conditions for future measurements

In order to sample VOCs at a flow rate avoiding any losses of compounds, some tests were carried out with the gaseous compounds. Indeed, literature data recommend to sample between 1 and 5 L of air with a flow rate ranging from 50 to 200 mL min^{-1} [40]. Commercial multisorbent cartridges containing Air Toxics mixture (Carbosieve[®]SIII and Carbopack[™]B) were used since they permit to trap VOCs between 3 and 12 equivalent carbon number (C_3 - C_{12}). A reasonable sample volume of 3 L was fixed by taking into account indoor VOCs concentrations values reported in the literature [22,35,41].

A gaseous standards stream generated at 2 ppb was sampled at: 50, 100 and 200 mL min^{-1} during 60, 30 and 15 min, respectively. Every experiment has been realized in triplicate. This experiment has been performed with an automatic sampler designed at our laboratory. Fig.8 shows the results obtained for each gas standard VOCs. As expected, the compounds with an equivalent carbon number of 2 (ethane, ethane, acetylene) were not quantitatively trapped by the cartridge whatever the flow rate. Indeed the calculated concentration represented only 10 % of the generated concentration of 2 ppb. Compounds with more than C_6 were 100 % retained by the multisorbent mixture for sampling flow rate of 50 and 100 mL min^{-1} . However, a loss between 10 and 15 % was observed for chlorobenzene, ethylbenzene, m-,p-,o-xylenes, styrene and trimethylbenzenes when the flow rate

reached 200 mL min^{-1} . Surprisingly, the calculated concentrations were about 9-12 % higher than the expected value of 2 ppb. As the uncertainties on the generated concentrations have been already taken into account in the calibration curves, this could not explain the observed differences. Therefore, we have ventured the assumption that a systematic error of approximately 15 % probably due to the sampling device, had to be included. Concerning C_4 derivatives, pentane and cis-2-pentene, Fig. 8 highlights that these compounds seems to be less efficiently trapped than the others, but until now, no clear explanation have been found because the other C_5 and C_3 derivatives are quantitatively trapped.

Regarding our results, 100 mL min^{-1} during 30 minutes was suitable sampling conditions in order to quantitatively trap the main part of the compounds.

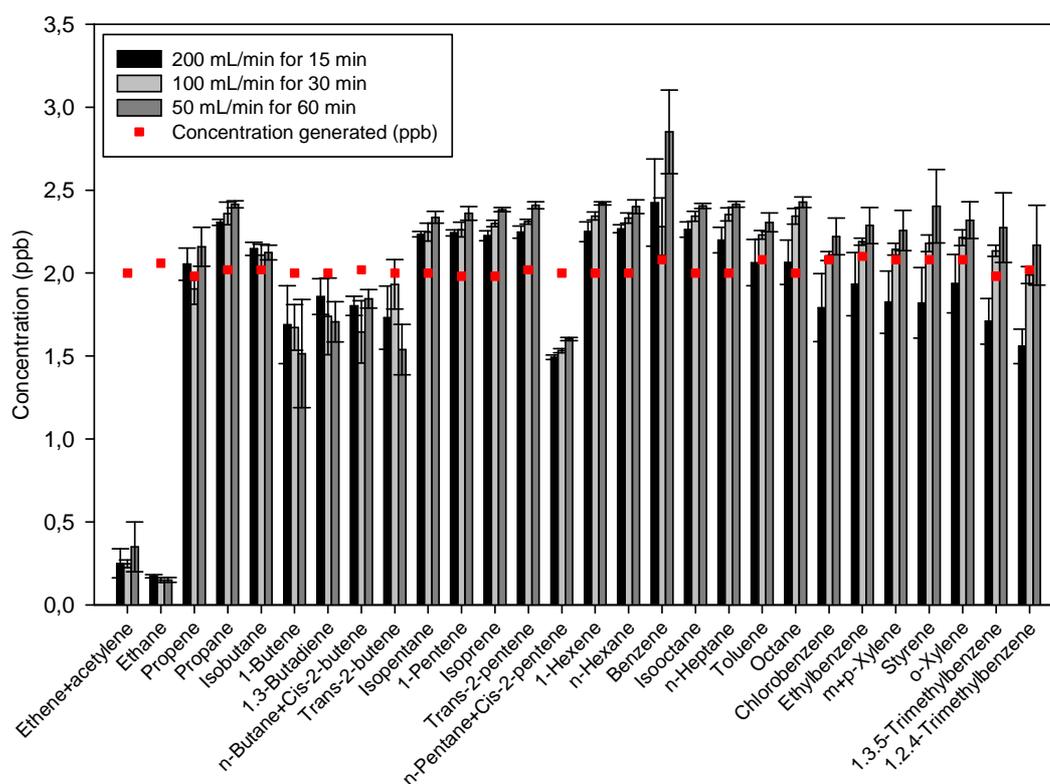


Figure 8. Evaluation of sampling efficiency of 30 gaseous VOCs at a concentration of 2 ppb and for sampling flow rates of 50, 100 and 200 mL min^{-1} . The sampling duration was adjusted to obtain a total sampling volume of 3L. The red squares corresponded to real values of the generated concentration for each VOC. Error bars correspond to the standard deviation calculated for three replicates.

6. Conclusion

The development of an analytical method based on thermal desorption coupled to GC-FID with a dual column system in order to measure air concentrations of VOCs has been successfully achieved. This method is based on two types of calibration, one with gaseous standards requiring on-line injection, and one with liquid standards using the cartridge desorption mode of the thermal

desorber. In this study, we have brought improvements to our former spiking method based on manual spiking. The adsorbents cartridges are now spiked with a smaller solvent quantity and the spiking method is fully automated. The analytical performances were adequate for most of the VOCs with R^2 values of 0.99 (except for propanal and acetone) as well as LOD and LOQ values varying from 0.1-0.8 ng and 0.2-2.0 ng for most compounds corresponding to airborne concentrations values 0.02-0.3 and 0.07-0.6 $\mu\text{g m}^{-3}$ (for a sampling volume of 3L), respectively. Nevertheless, higher LOD and LOQ values were observed for light aldehydes and chloroethenes. In order to perform air measurements, we determined the most suitable sampling conditions to trap quantitatively the main part of the targeted VOCs. It appears that 100 mL min^{-1} during 30 minutes seems reasonable conditions.

Finally, this approach using the automatic sampler could be extended to future indoor and/or outdoor field measurements performed for several weeks or months in order to observe temporal variations with a time resolution of 30 minutes. However, because the FID detector is not specific, both ATD-GC FID and ATD-GC-MS should be used simultaneously for providing quantitative data and for checking the absence of any potential interferents.

Acknowledgment

Financial support for this work has been provided by the French Ministry of Environment and ADEME through the PRIMEQUAL 2 program (MERMAID program). This work was also supported by the region of Alsace and the REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE).

*Determination of volatile organic compounds in indoor air
by coupling on-line and multisorbent adsorption followed by
thermal desorption-GC-dual FID analysis*

Supplementary Data

Céline LIAUD, Sarah CHOUVENC, and Stéphane LE CALVÉ

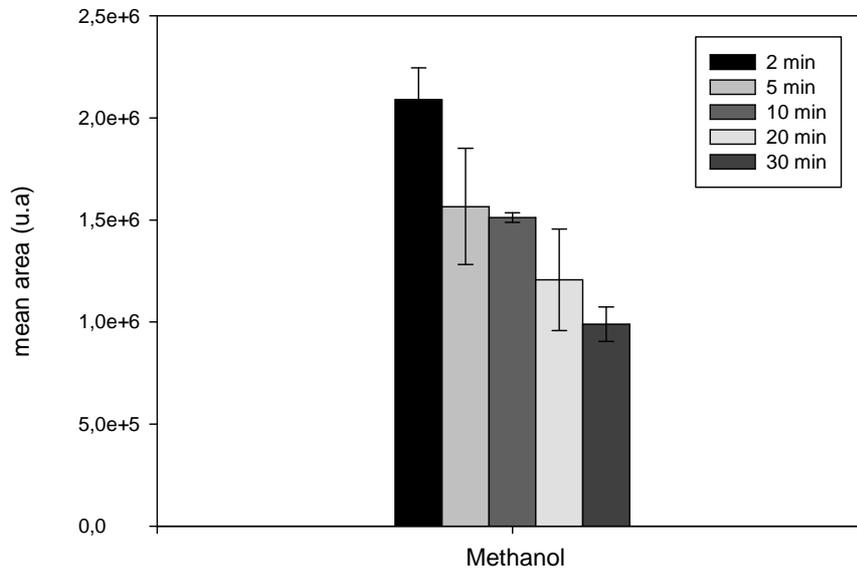
Figure S1. Decreasing of the methanol area with the spiking time

Table S2. Calibration curves parameters

Family	VOC Compounds	Linear regression	Determination coefficient R ²	LOD ^a (ng)	LOQ ^a (ng)	LOD ^b (µg m ⁻³)	LOQ ^b (µg m ⁻³)	VC _{inter} ^c (%)
LIQUID								
ALDEHYDES/ KETONES	Acrolein	y=383+2278	0.9955	1.4	4.1	0.46	1.37	11.9
	Propanal	y=616+543	0.9812	1.4	4.2	0.47	1.41	5.4
	Butanal	y=1647+2328	0.9991	0.4	1.1	0.12	0.37	9.2
	Pentanal	y= 2901x	0.993	0.5	1.5	0.16	0.48	9.4
	Hexanal	y=2903x	0.9971	0.8	2.4	0.26	0.78	11.2
	Acetone	y=1248x	0.9832	0.1	0.4	0.04	0.13	11.6 ^d
	2-Butanone	y=2402x+4308	0.9991	0.4	1.3	0.15	0.44	3.4
MONOAROMATICS	Styrene	y=4764x	0.996	0.2	0.7	0.08	0.24	5.4
	1,2,3-Trimethylbenzene	y=4792x	0.999	0.2	0.5	0.05	0.16	3.5
	1,2,4-Trimethylbenzene	y=4831x	0.9982	0.2	0.6	0.07	0.21	7.4
	1,3,5-Trimethylbenzene	y=4746x	0.9983	0.2	0.5	0.06	0.18	3.7
	Chlorobenzene	y=3295x	0.999	0.4	1.3	0.14	0.42	2.9
	1,2-Dichlorobenzene	y=2777x	0.998	0.3	0.9	0.1	0.29	2.4
	1,3-Dichlorobenzene	y=2312x+9793	0.9963	0.4	1.3	0.14	0.42	1.6
	1,4-Dichlorobenzene	y=2809x	0.9998	0.3	1.0	0.11	0.33	6.2
	1,2,4,-Trichlorobenzene	y=1827x	0.9999	0.3	1.0	0.11	0.32	2.9
TERPENES	α-Pinene	y=5029x	0.9988	0.3	0.8	0.09	0.27	5.3
	Camphene	y=5603x	0.9998	0.2	0.5	0.05	0.16	6.4
	β-Pinene	y=5146x	0.9931	0.2	0.6	0.07	0.21	4.1
	3-Carene	y=5167x	0.9965	0.2	0.5	0.05	0.16	5.6
	d-Limonene	y=5163x	0.9977	0.2	0.5	0.05	0.16	5.7
ALKANE	Undecane	y=4497x+1469	0.9989	0.1	0.4	0.05	0.14	5.7
ALKENES	Trichloroethene	y = 854x + 1461	0.9992	1.1	3.4	0.37	1.13	11.7
	Tetrachloroethene	y=642x	0.9984	1.4	4.2	0.46	1.39	10.5
ON-LINE								
BTEX	Benzene	y=5293x	0.9999	0.1	0.3	0.03	0.1	0.9
	Toluene	y=5353x	0.9998	0.1	0.2	0.02	0.07	1.0
	Ethylbenzene	y=5035x	0.9987	0.1	0.3	0.03	0.1	0.8
	o-Xylene	y=5085x	0.9989	0.1	0.3	0.03	0.1	1.2
	m+p-Xylene	y=9834x	0.9977	0.1	0.2	0.02	0.07	1.1
ALKENES	Acetylene + Ethene	y=3971x	0.999	0.2 ^e	0.7 ^e			3.8
	Propene	y= 5512x	0.9997	0.1	0.4	0.04	0.13	0.4
	1-Butene	y=5426x	0.9998	0.1	0.4	0.05	0.14	1.5
	1,3-Butadiene	y=5070x	0.9997	0.2	0.5	0.06	0.17	1.8
	Trans-2-butene	y= 4852x	0.9997	0.2	0.7	0.07	0.22	1.1
	1-Pentene	y=4838x	0.9994	0.3	0.8	0.09	0.27	5.7
	Trans-2-pentene	y=5016x	0.9999	0.3	0.8	0.09	0.26	0.4
	Isoprene	y=4512x	0.9999	0.4	1.1	0.12	0.36	0.6
	1-Hexene	y=5036x	0.9999	0.3	0.8	0.09	0.26	1.1
ALKANES	Ethane	y=5528x	0.9989	0.2	0.5	0.06	0.18	3.1
	Propane	y=5596x	0.9996	0.2	0.5	0.05	0.16	1.1
	Isobutane	y= 5029x	0.9998	0.4	1.3	0.14	0.42	3.4
	n-Butane+cis-2-Butene	y= 13 329x	0.9997	0.1 ^e	0.3 ^e			0.9
	Isopentane	y= 3861x	0.9986	0.6	1.9	0.21	0.63	9.5
	n-Pentane +cis-2-Pentene	y=15 358x	0.9999	0.1 ^e	0.3 ^e			0.7
	n-Hexane	y=5392x	0.994	0.2	0.5	0.05	0.15	0.5
	n-Heptane	y=5001x	0.9998	0.1	0.3	0.03	0.1	0.1
	Isooctane	y=5100x	0.9999	0.1	0.2	0.03	0.08	0.3
	Octane	y=4667x	0.9992	0.1	0.3	0.04	0.11	1.3

^aInstrumental LOD and LOQ converted to injected quantity

^bLOD and LOQ transposed to airborne concentrations for a sampling volume of 3 L

^cInter-day Variation Coefficient evaluated at 10 ng for liquid standards and 10 ppb for gas standards.

^dVC_{inter} evaluated at 20 ng for acetone

^e LOD and LOQ in ppb

II.1.3.4. Description de la méthode en GC-MS

La méthode basée sur la détection par spectrométrie de masse est proposée ici comme outil qualitatif qui permettra de confirmer ou non, la présence des composés quantifiés en FID sur la base de leurs temps de rétention lors de prélèvements d'air. Le Tableau II- 3 ci-dessous résume les paramètres du gradient final appliqué en GC-MS. La méthode de dopage des tubes et les méthodes ATD en mode « on-line » et 2-stage-desorb sont identiques à celles développées pour l'analyse en GC-FID. Il est à noter que l'absence d'une 2^{ème} colonne de type Rt-Q-BOND sur ce système ne permet pas une bonne séparation des composés légers ; ainsi seuls 34 COVs sur les 52 présentent une bonne résolution. Le chromatogramme obtenu en GC-MS figure en Annexe II-3. Le détecteur MS fonctionne en mode full scan entre 40 et 200 m/z.

Tableau II- 3 Gradient final GC-MS

Gradient de 46 min		
T (°C)	Pente (°C/min)	Durée palier (min)
40	-	5
80	5	0
90	1	0
180	5	5

Initialement, la méthode ATD-GC-FID développée prévoyait la quantification de 3 composés supplémentaires, à savoir le benzaldéhyde, l'heptanal et le n-décane. Toutefois, malgré plusieurs essais pour séparer ces composés, un certain nombre de co-élutions subsistait sur la colonne Elite-1 et ce, bien qu'une séparation alternative en utilisant le module de cryogénie du four du GC ait été envisagée. Les co-élutions observées étaient alors au nombre de 4 sur la colonne Elite-1 :

- Isooctane et trichloroéthène
- Heptanal, styrène et o-xylène
- Benzaldéhyde et alpha-pinène
- n-décane et 1,4-dichlorobenzène

L'optimisation de la séparation en ATD-GC-MS, effectuée sur la colonne DB-5ms, a permis d'éviter ces co-élutions au détriment de l'apparition de 2 autres, à savoir celle du 1,3-dichlorobenzène avec le 3-carène et du n-heptane avec le pentanal. Il est à noter que l'utilisation de la colonne DB-5ms en substitution à la colonne Elite-1 sur le GC-FID pourrait être une perspective intéressante pour une meilleure séparation des composés d'intérêt.

Après identification des composés majoritaires dans l'air intérieur et notamment lors de la précampagne du projet MERMAID, il a été décidé de supprimer le benzaldéhyde, le n-décane et l'heptanal de la méthode ; d'où la séparation finale des 52 COVs en GC-FID. Dans le cas où les deux composés impliqués dans une co-élution seraient détectés par GC-MS, aucune quantification par GC-FID ne sera alors envisageable.

II.1.4. Prélèvement des échantillons d'air : échantillonnage actif

Dans cette partie, entièrement consacrée à la mise au point d'une technique d'échantillonnage actif de l'air, l'accent est tout d'abord mis sur le choix des adsorbants adéquats pour piéger les 52 COVs. A titre de rappel, au terme de ce travail il devra être possible de déterminer les variations temporelles des concentrations en COVs. Etant donné le pas de temps de 30 minutes réalisable avec notre méthode de prélèvement, il sera nécessaire d'utiliser un grand nombre de tubes (plus d'une centaine). Ces tubes ont été fabriqués au laboratoire et le protocole de mise en œuvre est également détaillé. De nombreux interférents présents sur les adsorbants utilisés ont représenté une source de problème majeur pour ces développements ; ainsi un paragraphe est consacré au conditionnement des tubes et aux solutions trouvées pour tenter de limiter ce problème. Nos stratégies d'échantillonnage étant basées sur des préleveurs conçus au laboratoire, il semble indispensable de présenter leurs modes de fonctionnement dans une 3^{ème} partie. Enfin, un dernier point fait l'objet de l'évaluation de l'incertitude sur la mesure.

II.1.4.1. Fabrication des tubes de prélèvement

Les tubes de prélèvement actifs en acier inoxydables utilisés sont directement compatibles avec le système de thermodésorption et ont été remplis selon le modèle « style 2 » de la méthode TO-17 de l'US-EPA à savoir environ 35 mm de Carbopack™ B et environ 10 mm de Carbosieve™ SIII [1]. Ces 2 adsorbants ont été choisis en fonction de leurs critères détaillés au paragraphe I.2.2 (surface spécifique, hydrophobicité, nombre de carbone équivalent piégeable, etc). Ils sont adaptés au piégeage des COVs possédant entre 3 et 12 carbones équivalents [32]. L'utilisation de ces adsorbants en mélange est répandue dans le commerce et figure sous la dénomination « Air Toxics » (commercialisés par Supelco). Le volume total de prélèvement recommandé s'élève à 2 L à des températures inférieures à 30 °C et des taux d'humidité inférieurs à 65 %. Au-delà, il est recommandé par la méthode de prélever des volumes de 500 mL. En outre, des volumes d'échantillonnage supérieurs ou égaux à 5 L peuvent être utilisés si les composés à prélever possèdent plus de 4 carbones équivalents [1].

Etant donné le coût que représente l'achat de 10 tubes (829 € les 10 tubes sans conditionnement, <http://www.sigmaaldrich.com>), il n'était pas envisageable d'en commander une quantité trop importante. Afin de minimiser les coûts et de permettre un grand nombre de prélèvements sur le terrain, 120 tubes ont été réalisés au laboratoire selon le mode opératoire proposé par la méthode TO-17 de l'US-EPA [1]. Les cartouches ont été remplies avec environ exactement 160 mg de Carbopack™ B (60/80 mesh) et 100 mg de Carbosieve™ SIII (60/80 mesh) au moyen d'une « presse » adaptée qui permet de tasser les différents lits d'adsorbant. Une des extrémités du tube est marquée d'une encoche ce qui permet de repérer le sens dans lequel le tube sera chargé ; le sens inverse étant le sens de désorption de la cartouche.

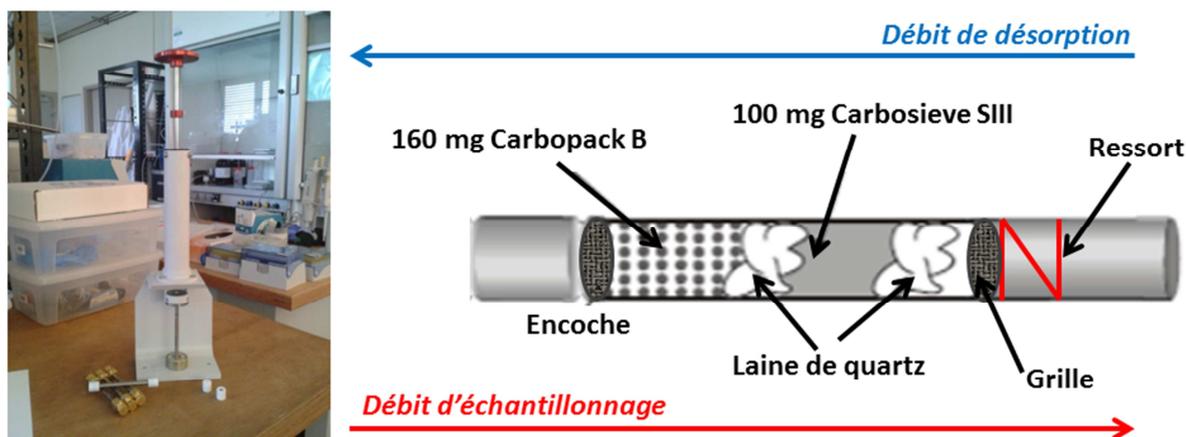


Figure II- 12 Fabrication des cartouches d'adsorbant de type « Air Toxics » et photographie de la presse (à gauche)

Le schéma de remplissage d'un tube ainsi que la photographie de la « presse » sont présentés en Figure II- 12. L'adsorbant qui sera traversé le premier par le flux de prélèvement doit être le plus faible c'est-à-dire celui qui formera les interactions les moins fortes avec les COVs ; et dans notre cas, ce sera le Carbopack™ B (pour nC₆ à nC₁₂). Le Carbosieve™ SIII, le plus fort des adsorbants prévus pour le piégeage des nC₂ à nC₆ sera placé en deuxième position, par rapport au sens de remplissage du tube. Afin de bien délimiter les 2 lits et ainsi d'éviter toute diffusion d'un adsorbant à l'autre, de la laine de quartz a également été déposée entre les deux adsorbants. Ces derniers sont maintenus à distance fixe dans le tube (15 mm du début de l'extrémité du tube) entre 2 grilles et un ressort qui permet de maintenir l'ensemble. Le tube est ensuite fermé grâce à des écrous et des bouchons filetés en laiton de la marque Swagelok. Ces bouchons sont équipés de ferrules en Téflon (raccords à bague) afin de fermer hermétiquement les tubes. En définitive, le prix de revient pour la fabrication de 10 tubes fermés avec des bouchons en laiton s'élève environ à 450 € une fois le coût de la presse amorti. Ces tubes peuvent être utilisés entre 100 et 200 fois [1].

II.1.4.2. Conditionnement des tubes

Avant la 1^{ère} utilisation des tubes de prélèvement, il convient de réaliser un conditionnement. Cette étape consiste à chauffer la cartouche à une température supérieure ou égale à la température de désorption utilisée lors des analyses au laboratoire à savoir 350°C car la méthode prévoit une thermodésorption à 320 °C. Il faut cependant tenir compte de la température maximale supportée par l'adsorbant afin de ne pas altérer ses propriétés d'adsorption (400°C dans notre cas). Ce conditionnement doit être réalisé plusieurs heures durant, sous un flux de gaz inerte dont la teneur en COVs totaux est faible. Le flux d'hélium a été fixé à 50 mL.min⁻¹ et circule en sens inverse de celui utilisé lors du prélèvement.

Pour ce faire, la fonction « conditioning » du thermodésorbeur a été utilisée. Le conditionnement des 120 cartouches s'est révélé être une étape chronophage et dont l'efficacité était

limitée. En effet, malgré des conditionnements répétés de différentes durées allant de 30 min à 120 min la présence de nombreux résidus a été constatée. Ces difficultés ont d'ailleurs également été relevées dans la littérature [37]. Cependant, en utilisant cette fonction du thermo-désorbiteur, il semblait difficilement réalisable d'augmenter la durée de conditionnement. D'après la méthode TO-17 de l'US-EPA, un objectif raisonnable est de réduire la présence d'artefact à 10 % (ou moins) de la masse d'analyte à quantifier [1].

Afin de limiter les effets de ces résidus, il a été envisagé de répartir les cartouches en lots de 10. Les cartouches appartenant à un même lot ont été fabriquées le même jour à partir des mêmes lots d'adsorbant. Après conditionnement à 350 °C pendant 120 min à un débit d'hélium de 50 mL.min⁻¹ [1], un tube de chaque lot a été analysé dans les conditions de la méthode analytique développée. Ainsi avant toute quantification, les chromatogrammes obtenus suite aux prélèvements d'air effectués lors de la campagne MERMAID ont d'abord fait l'objet d'un retraitement logiciel en soustrayant le profil du blanc considéré comme représentatif du lot. Cette méthode impliquant la soustraction « automatique » du signal du blanc n'est pas complètement satisfaisante. En effet, une quantification de la quantité résiduelle (des blancs) permettrait de déterminer les masses des COVs restant sur les tubes après conditionnement afin de les comparer avec les masses d'analytes effectivement prélevées dans l'air. Cette seconde approche aurait pour avantage de mieux appréhender l'incertitude sur les concentrations de COVs mesurées.

II.1.4.3. Comparaison des performances de piégeage des tubes fabriqués au laboratoire aux tubes commerciaux

L'expérience effectuée dans la partie 5 du paragraphe II.1.3.3 (Article 2) qui a permis de déterminer les conditions permettant d'obtenir le meilleur compromis entre durée d'échantillonnage et sensibilité (30 min à un débit de 100 mL.min⁻¹) a été réitérée à partir des tubes fabriqués par nos soins. Cette étape supplémentaire a été effectuée afin de vérifier que les tubes, tels qu'ils étaient conçus, nous permettaient d'obtenir des performances similaires en termes de piégeage des COVs gazeux à disposition.

Brièvement, un flux de gaz contenant les 14 COVs monoaromatiques (bouteille TO-14A) et les 10 alcanes, 11 alcènes et l'acétylène à une concentration de 2 ppb est généré au moyen du banc de dilution. Le débit total de ce flux de gaz est de 500 mL.min⁻¹. Une partie de ce flux est ensuite prélevée, à un débit fixé, et traverse le tube d'adsorbant. Cette manipulation dont les résultats sont présentés en Figure II- 13 a été réalisée pour chaque débit, à savoir 50, 100 et 200 mL.min⁻¹, en adaptant en conséquence la durée permettant le prélèvement de 3 L.

Ainsi, on constate globalement que les tubes conçus au laboratoire offrent des performances de piégeage similaires à celles des tubes commerciaux. De la même manière qu'avec les tubes commerciaux, ce mélange d'adsorbant ne semble pas du tout adapté au piégeage de l'éthane, de l'éthène et de l'acétylène à température ambiante (voir Figure II- 13 a,b et c). Certains écarts observés

entre les 2 types de tubes notamment pour le 1.3-butadiène sur les Figure II- 13 b) et c) ainsi que pour le benzène en Figure II- 13 c) demeurent inexplicables et suggèrent l'intérêt de réitérer l'expérience sur un plus grand nombre de tubes.

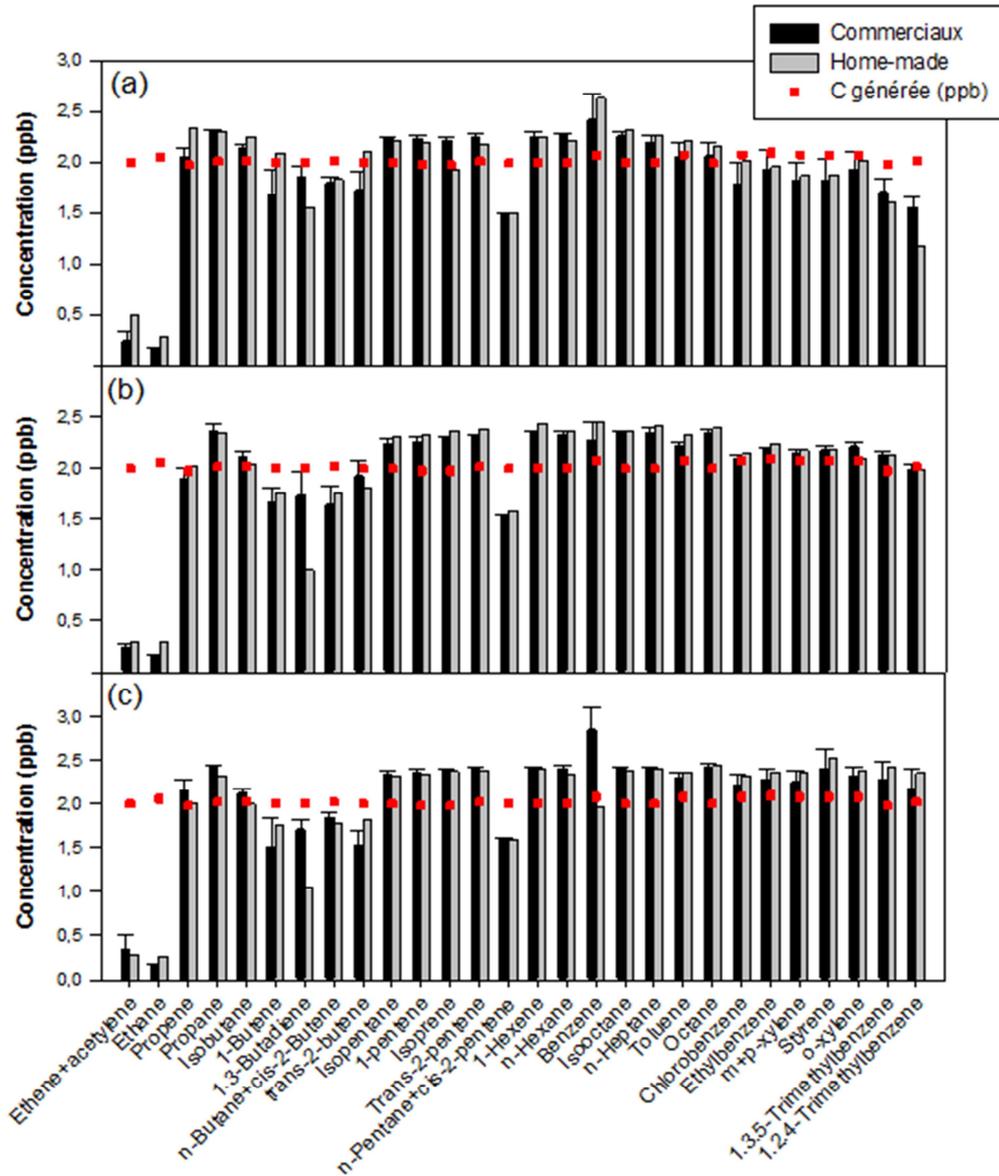


Figure II- 13 Comparaison des performances de piégeage de tubes fabriqués au laboratoire par rapport aux tubes commerciaux : (a) $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15 min, (b) $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 30 min, (c) $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 60 min. Concentration en COVs gazeux générée de 2 ppb.

II.1.4.4. Conservation des prélèvements

Il est classiquement recommandé de conserver les tubes fermés hermétiquement avec les bouchons en laiton. Les tubes étanches peuvent être stockés au réfrigérateur ou à température ambiante. De plus, les recommandations préconisent de procéder à l'analyse des tubes dans un délai maximum de 60 à 90 jours après l'échantillonnage [42] et le plus rapidement possible dans le cas d'adsorbant à lits multiples [1]. Dans notre cas, les tubes ont été stockés à température ambiante et analysés dans un délai de 3 semaines maximum après échantillonnage.

II.1.4.5. Stratégies d'échantillonnage : préleveurs de COVs

Les tests d'optimisation de la durée et du débit d'échantillonnage ainsi que les prélèvements actifs d'air réalisés lors de la campagne MERMAID ont été effectués au moyen de 2 préleveurs conçus au laboratoire. Leurs illustrations et le schéma du principe sont présentés en Figure II- 14. Le principe de fonctionnement de ces 2 préleveurs est identique puisqu'ils sont tous deux constitués d'une pompe placée en aval d'un débitmètre. Le tube de prélèvement est situé en sortie de pompe. Lors du prélèvement, la circulation du flux d'air au travers des tubes d'adsorbant est contrôlée par un réseau d'électrovannes. Dans ces systèmes, les débitmètres utilisés sont des Low ΔP -flow de la marque Bronkhorst. De par leur faible perte de charge, ils sont totalement adaptés aux prélèvements d'air dans les conditions atmosphériques. La pleine échelle est de $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une incertitude de 1 % sur la pleine échelle. Avant chaque utilisation, les débits de prélèvement ont été contrôlés au moyen de débitmètres étalonnés et certifiés par Bronkhorst.

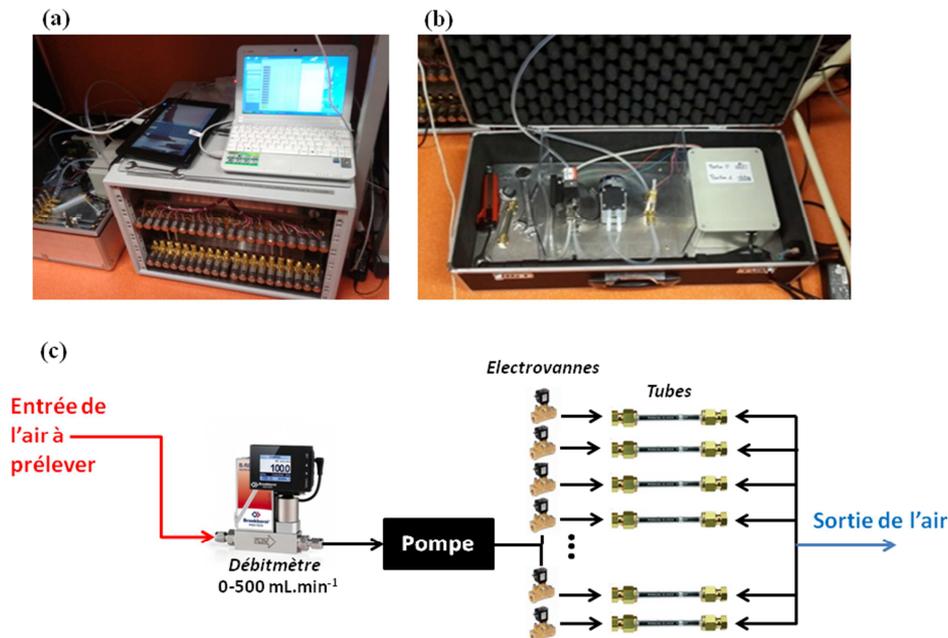


Figure II- 14 Systèmes de prélèvement de l'air : (a) Préleveur programmable 20 voies, (b) Préleveur manuel 2 voies, (c) Schéma descriptif des systèmes

Contrairement au préleveur 2 voies, le préleveur 20 voies (Figure II- 14.a) est programmable en durée et débit d'échantillonnage *via* une interface logiciel conviviale. Sa programmation consiste à indiquer pour chaque voie de prélèvement sélectionnée le débit d'échantillonnage, qui doit être compris entre 10 et $500 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, la durée du prélèvement, ainsi que la date et l'heure du début de chaque prélèvement. Une fois programmé, il peut alors procéder à l'échantillonnage des 20 tubes de façon totalement autonome. C'est ce système qui a été utilisé lors de la campagne de mesures afin de déterminer les variations temporelles des concentrations en COVs en air intérieur. Le préleveur 2 voies (Figure II- 14.b), quant à lui, fonctionne selon une programmation manuelle du débit et de la durée. Il a été utilisé lors de la campagne de mesures pour réaliser les duplicats des échantillons en air

intérieur qui ont ensuite été analysés en ATD-GC-MS. De plus, il a permis de réaliser des prélèvements en air extérieur et à l'arrivée de la ventilation qui ont ensuite été analysés en ATD-GC-FID et MS (voir chapitre IV). Dans ce travail, des blancs auraient pu être réalisés afin de vérifier l'absence de contamination provenant du préleveur.

II.1.4.6. Evaluation de l'incertitude sur la mesure

Les résultats obtenus suite à la détermination de la durée et du débit de prélèvement optimaux (Figure 8 dans l'article 2 et Figure II- 13) semblent mettre en évidence une erreur assez conséquente sur le prélèvement puisque les concentrations recalculées se répartissent aléatoirement autour de la vraie valeur générée dans un intervalle de 15 %. Il semblait donc important de déterminer l'incertitude sur les valeurs mesurées. Ainsi, l'incertitude relative sur la mesure de la concentration finale a été évaluée comme suit :

$$\frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{prélèvement}}} \quad (\text{II-7})$$

Avec :

$\frac{\Delta a}{a}$ et $\frac{\Delta b}{b}$, les erreurs relatives sur la pente et l'ordonnée à l'origine (le cas échéant) en considérant l'équation de la droite affine obtenue lors de l'étalonnage : $y = ax + b$. Δa et Δb étant évalués à 2 fois la valeur des écart-types sur les pente et ordonnée à l'origine, respectivement.

$\frac{\Delta V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{prélèvement}}}$, l'incertitude relative sur le volume de prélèvement.

Cette incertitude a été calculée de la façon suivante :

$$\frac{\Delta V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{prélèvement}}} = \frac{\Delta D_{\text{prélèvement}}}{D_{\text{prélèvement}}} = \frac{0,002D_{\text{consigne}} + 0,01D_{\text{max}}}{D_{\text{consigne}}}$$

Avec : 0,3 % = précision sur la mesure du débitmètre

1 % = précision sur la pleine échelle débitmètre

D_{max} , valeur maximale du débit délivrable par le débitmètre

D_{consigne} , le débit fixé pour le prélèvement (100 mL.min⁻¹ dans notre cas).

Par ailleurs, l'incertitude liée aux quantités résiduelles sur les tubes (blancs) serait à considérer dans une étude ultérieure. En effet, une masse résiduelle importante d'un COV peut grandement affecter l'incertitude finale sur la concentration du COV.

Effet de la température sur le débit de consigne D_{consigne} :

Le débit de consigne délivré par le débitmètre est prévu pour être délivré à 20 °C. Or, la température ambiante lors d'un prélèvement est souvent différente ce qui représente un facteur d'erreur supplémentaire. Ainsi le débit de consigne a été corrigé comme suit :

$$D_{consigne} = 100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1} \times \frac{273,15 + T_{\text{prélèvement}}(^{\circ}\text{C})}{273,15 + 20 (^{\circ}\text{C})} \quad (\text{II-8})$$

II.1.5. Conclusion

Suite à une étude comparative de différents appareils analytiques présents au laboratoire réalisée sur le mélange des 6 BTEX il a été montré que la réalisation des étalonnages à partir de références liquides ou gazeuses permettait d'obtenir des résultats similaires. Cette méthode a ensuite été étendue et optimisée pour l'analyse des 52 COVs ciblés. Ainsi, une méthode d'analyse a été développée pour permettre la détection et la quantification de ces COVs aux propriétés chimiques variées en GC-FID en utilisant une unité de thermodésorption comme moyen d'injection. Les paramètres retenus pour la thermodésorption des tubes sont : une température de 320 °C pendant 30 min sous un flux d'hélium de 25 mL.min⁻¹. Notons cependant que l'optimisation de ces conditions a été conduite uniquement pour 30 COVs avec des résultats différents selon les espèces les plus lourdes ou les plus légères. Au final, cette durée de désorption très longue est essentiellement basée sur les résultats obtenus pour les espèces les plus lourdes comme le undécane ce qui peut être contesté comme étant optimal pour les espèces les plus légères. Lors de campagnes de mesures à venir, la confirmation de la nature des COVs détectés sera, quant à elle, assurée en ATD-GC-MS, technique pour laquelle une méthode analytique a également été développée.

Le GC-FID utilisé possède l'avantage de pouvoir séparer un grand nombre de substances chimiques grâce à un système de Dean switch qui permet de connecter en ligne 2 colonnes analytiques de phase différentes. Ce dispositif nous a ainsi permis de séparer en un seul run analytique des composés chimiques aux propriétés diverses. Par ailleurs, des améliorations apportées à l'étape de dopage des tubes d'adsorbant nous a permis de limiter la quantité de solvant injectée. Cette étape a également été optimisée en termes de durée, de volume injecté et de perçage des composés au travers du tube. De même, les conditions de thermodésorption des tubes d'adsorbant, notamment la durée et la température, ont été déterminées. La méthode a ensuite été validée par réalisation d'étalonnages en modes « on-line » et désorption de tubes préalablement dopés à l'aide de standards liquides.

En ce qui concerne le mode de prélèvement des échantillons d'air, 120 tubes ont été fabriqués par nos soins afin de réduire les coûts. Leurs performances de piégeage ont été comparées à celles des tubes commerciaux et donnent des résultats similaires. Un débit de prélèvement de 100 mL.min⁻¹ pendant 30 min semble être le meilleur compromis alliant durée et sensibilité.

Cette méthode a été mise en œuvre pour la 1^{ère} fois lors de la campagne du projet MERMAID et les résultats sont présentés au chapitre IV.

II.2. Echantillonnage et analyses des HAPs adsorbés sur les particules

Les développements analytiques ont été menés afin de mettre au point une méthode de prélèvement et d'analyse des 16 HAPs listés comme prioritaires par l'US-EPA. Cette méthode a été envisagée dans le but de tenter de quantifier les HAPs en air intérieur. Pour le prélèvement, nous sommes exclusivement intéressés à la phase particulaire de l'atmosphère en attachant un point particulier à l'obtention des concentrations en HAPs en fonction de la taille des particules. Ainsi, notre choix s'est orienté vers l'utilisation d'un impacteur à cascade. Dans cette étude, le piègeage et la quantification des HAPs dans la phase gazeuse n'est pas abordé.

Ce travail a fait l'objet d'une publication parue dans le journal Talanta en 2014 [43].

II.2.1. Prélèvement des particules par impaction

II.2.1.1. Considérations théoriques

Le dispositif de prélèvement choisi est l'impacteur à cascade PM-10/PM-2.5/PM-1 fabriqué par DEKATI. Il est constitué de 3 étages permettant de séparer les particules selon leur diamètre aérodynamique (D_{ae}) comme suit : $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m} < D_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$; $D_{ae} \leq 1 \mu\text{m}$. On définit alors les diamètres de coupure égaux à $10 \mu\text{m}$, $2,5 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$ et un filtre ultime qui collecte la fraction la plus fine de l'aérosol. Les plateaux d'impaction et de filtration finale ont une taille respective de 25 et 47 mm comme indiqué en Figure II- 15.

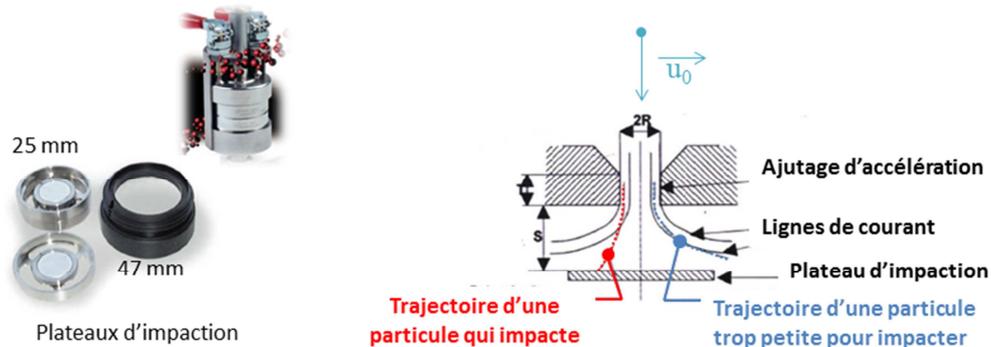


Figure II- 15 Impacteur à cascade DEKATI

Un étage d'un impacteur est constitué d'un ajutage d'accélération qui dirige un jet d'air à haute vitesse contre une surface solide. Cela peut provoquer l'impact des particules dont le diamètre est supérieur à un certain diamètre de coupure. La particule en mouvement dans le fluide suit en effet des lignes de courant qui contournent l'obstacle ; si la particule possède une inertie trop importante, elle ne suivra pas ces lignes de courant et rencontrera alors l'obstacle ; on parle alors d'impaction [44,45] (Figure II- 15).

Le principe de fonctionnement de l'appareil est contenu dans le nombre adimensionnel de Stokes (Stk) défini comme étant le rapport entre la distance d'arrêt de la particule et la dimension caractéristique de l'obstacle. L'impacteur DEKATI possède une géométrie cylindrique de rayon R et le flux d'air de vitesse U_0 (cm.s^{-1}) arrive perpendiculairement. Ainsi, le nombre de Stokes s'écrit :

$$Stk = \frac{\tau \cdot U_0}{R} \quad (\text{II-9})$$

Avec τ , le temps de relaxation de l'aérosol (s), temps caractéristique qui traduit la durée au bout de laquelle le changement de direction de l'aérosol intervient sous l'effet du mouvement brownien. Ainsi, plus une particule sera petite, plus son temps de relaxation sera faible.

Le nombre de Stokes régit également l'efficacité de collection des particules dans l'impacteur et peut prédire avec précision si la particule s'impactera ou non sur le plateau de collection. En revanche, il ne permet pas de prédire les effets de pertes sur les parois, le réentraînement ou encore les rebonds de particules, principales interférences. Ainsi, pour chaque étage, plus le nombre de Stokes est élevé plus la probabilité d'impaction de la particule est grande. Pour la plupart des impacteurs à jets circulaires, on définit le nombre Stk_{50} qui correspond à une efficacité de collection de 50 % compris entre 0,22 et 0,25 [46,47]. Ainsi, pour piéger des particules de plus en plus fines, pour une valeur de Stk_{50} donnée, on comprend qu'il est nécessaire d'augmenter la vitesse U_0 ou de diminuer la taille de l'ajutage (R). C'est donc la superposition d'étages possédant des valeurs de R décroissante et donc des vitesses d'accélération plus grandes qui rend possible le fractionnement de l'aérosol en différentes classes de diamètres.

La théorie de fonctionnement de cet appareil, décrite très succinctement ici, est expliquée en détails au paragraphe II.2.7. L'impacteur DEKATI fonctionne au moyen d'une pompe qui opère à un débit de $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

II.2.1.2. Choix du support et conservation des prélèvements

Les supports les plus utilisés pour collecter des composés organiques associés aux particules tels que les HAPs doivent répondre à un certain nombre de critères notamment en termes de compatibilité entre le filtre, les HAPs et la méthode analytique (extraction) mais aussi en termes de performances du filtre lors du prélèvement (voir chapitre I). En effet, le filtre devra générer des pertes de charges minimales, afin d'accroître les débits de prélèvement et ainsi augmenter la quantité de matière piégée par unité de temps. Généralement, les matériaux fibreux tels que les filtres en fibres de quartz (QFF), de verre (GFF), et de verre téflonés provoquent moins de pertes de charge que les filtres membrane tels que les membranes Téflon. De plus, un bon filtre doit être le plus inerte possible vis à vis des composés présents dans l'air.

De plus, avec l'impacteur à cascade, il est important de choisir un support qui limitera les artefacts tels que le rebondissement des particules sur le support. Notre choix s'est finalement orienté vers des filtres en fibres de verre [48] (Filtres Whatman Grade EPM 2000, 47 mm diamètre, CAT N° 1882-047) qui sont les filtres les plus employés avec ceux en fibres de quartz dont le coût est plus important.

Avant leur utilisation, les filtres sont nettoyés avec le solvant d'extraction. Ils sont ensuite séchés et conservés dans des feuilles d'aluminium. Après prélèvement, les filtres sont analysés le plus rapidement possible afin d'éviter toute désorption des HAPs adsorbés sur les particules. En attendant leur extraction et analyse, ils sont stockés au réfrigérateur (4 °C) et analysés dans les 3 jours.

II.2.2. Extraction accélérée par solvant (ASE)

Le système d'extraction utilisé est un ASE 300 commercialisé par Dionex (Thermo Fisher Scientific) qui permet l'extraction liquide/solide automatisée des HAPs adsorbés sur les particules impactées sur les filtres en fibres de verre. Il est muni d'un passeur d'échantillon possédant 12 positions. Les cellules utilisées sont des cellules de 34 mL. Les paramètres optimisés font l'objet du paragraphe II.2.7. En définitive, les paramètres de la méthode d'extraction finale développée sont regroupés dans le Tableau II- 4.

Tableau II- 4 Paramètres de l'ASE

Durée méthode 25 min	
Solvant	100 % Acétonitrile
Pression	1500 psi
Température	120 °C
Durée statique	5 min
Nombre statiques	3
Durée Chauffage cellule	6 min
Durée de purge N₂	120 s

II.2.3. La chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par fluorescence et à barrettes de diode (HPLC-FL-UV)

Le dispositif analytique employé est une HPLC Thermo Electron Corporation (Spectra system) équipé d'un détecteur à barrettes de diode Spectra System UV6000LP de chez Thermo finnigan et d'un détecteur à fluorescence Surveyor FL Plus du même constructeur. La colonne analytique est une phase C₁₈ Pinnacle II PAH (Restek) 150 mm × 3.0 mm ID × 4 µm adaptée à la séparation des 16 HAPs. Les éluants choisis sont l'eau et l'acétonitrile (ACN). Les HAPs étant fluorescents, cette détection spécifique est le meilleur moyen pour obtenir des limites de détection faibles. L'acénaphthylène étant le seul HAP qui ne fluoresce pas, il sera quantifié en UV à sa longueur d'onde d'absorption maximum $\lambda=229$ nm.

La meilleure séparation des 16 HAPs a finalement été obtenue en 30 min. Le gradient analytique et les couples de longueurs d'onde d'émission/excitation figurent dans le Tableau II- 5. Le chromatogramme de la séparation des 16 HAPs est quant à lui présenté en Annexe II-4.

Tableau II- 5 Paramètres choisis en HPLC-FL pour la quantification des 16 HAPs

<i>Gradient analytique</i>				<i>Détecteur de Fluorescence</i>		
Durée (min)	Débit (mL.min⁻¹)	% H₂O	% ACN	Durée (min)	λ_{EX} (nm)	λ_{EM} (nm)
0	1	50	50	0	270	330
7	1	40	60	9,6	250	370
9	1	30	70	10,6	250	400
20	1	0	100	11,8	270	440
25	1	0	100	12,5	270	400
25,1	1	50	50	14	270	390
30	1	50	50	17,5	290	430
				23,2	305	500
				25	305	500

II.2.4. Contexte de l'étude

Le travail présenté ci-dessous dans les 2 paragraphes suivants a été initié dans le but de déterminer les concentrations en HAPs adsorbés sur les particules présentes en air intérieur. Les seuils de concentrations des HAPs en air intérieur sont bien inférieurs à ceux rapportés dans la littérature pour l'air extérieur. De plus, de nombreuses études se basent sur le prélèvement de la phase particulaire sans qu'un tri granulométrique ne soit effectué lors du prélèvement. Notre objectif était donc dans un 1^{er} temps d'essayer de prélever et de quantifier les HAPs présents en air intérieur et dans un 2^{ème} temps d'obtenir la répartition des concentrations en HAPs en fonction de la taille des particules. L'intérêt étant de cibler les particules fines qui sont les plus nocives pour la santé (cf. Chapitre I).

Pour ce faire, il semblait essentiel, à l'appui d'une étude bibliographique, de déterminer le volume minimal d'air à prélever pour pouvoir détecter ces molécules en environnements intérieurs, au regard des performances analytiques de la méthode et notamment en termes de limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ).

Ce travail contient donc, d'une part la totalité du développement analytique de la méthode s'étendant du traitement de l'échantillon jusqu'à la validation de la méthode d'analyse par HPLC-FL-UV. D'autre part, après un listing non exhaustif des études effectuées sur le monitoring des HAPs en air intérieur, une étude européenne [49] a été considérée comme référence et a permis d'estimer le volume de prélèvement minimum à prélever pour nos futurs échantillons.

La Figure II- 16 ci-dessous, illustre l'ensemble du développement de la méthode et des conclusions de ce travail.

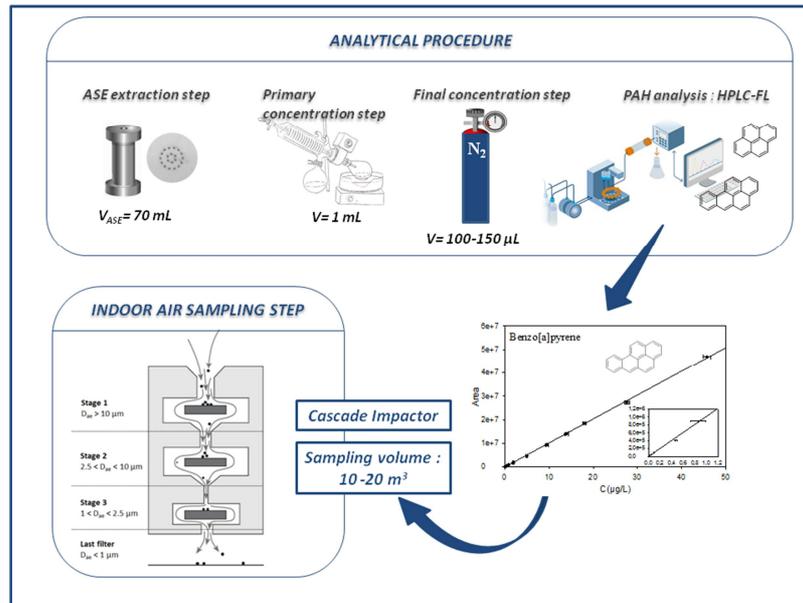


Figure II- 16 Démarche analytique adoptée, « Graphical abstract », *Talanta* (2014) [43]

II.2.5. Principaux résultats obtenus

Développement de la méthode :

Trois étapes clé de la méthode ont été évaluées séparément afin de mettre en évidence l'impact de chacune d'elles sur les concentrations en HAPs : 1) L'extraction des HAPs par ASE, 2) La pré-concentration de l'extrait à l'évaporateur rotatif à un volume de 1 mL, 3) la concentration finale de l'extrait sous flux d'azote jusqu'à environ 100-150 μL . Les résultats obtenus suite aux tests de recouvrement ont montré qu'il n'y avait pas de pertes significatives de HAPs au cours de ces 3 étapes. Cependant, de légères pertes ont été observées lors de ces 3 étapes pour les HAPs possédant 2 à 3 cycles aromatiques, les pertes allant de 2 à 8 %. Ainsi, pour tous les HAPs les pourcentages de recouvrement varient de 92 à 99 %.

Les droites d'étalonnage obtenues avec 9 à 12 points de calibration ont donné des coefficients de corrélation supérieurs à 0,999. Les limites de détection obtenues varient entre 0,2 et 2 pg avec cette méthode et sont comparables à celles trouvées dans la littérature.

Détermination du volume d'échantillonnage minimal :

Le but principal de cette étude était de déterminer le volume d'échantillonnage minimal nécessaire pour détecter des HAPs en air intérieur avec notre impacteur à cascade. Après avoir estimé la masse minimale quantifiable par notre méthode en considérant la LOQ et le volume final d'injection, cette quantité a été divisée par les concentrations en HAPs reportées dans une étude européenne [49] afin d'en déterminer les volumes théoriques minimum, $V_{i,min}^{théo}$ (en m^3), à échantillonner avec l'impacteur à cascade pour quantifier de telles concentrations. La formule utilisée pour déterminer ce volume de prélèvement théorique est détaillée ci-dessous :

$$\text{Pour un HAP } i \text{ donné : } V_{i,min}^{théo} = \frac{LOQ_i \times V_f}{C_{i,ref}} \quad (\text{II-10})$$

avec :

LOQ_i , la limite de quantification de la méthode pour le HAP i considéré (en ng.L^{-1})

$V_f = 300 \mu\text{L}$, le volume final d'injection obtenu (en L)

$C_{i,ref}$, la concentration du HAP i considérée rapportée par l'étude de référence (en ng.m^{-3})

Afin de conclure quant au volume de prélèvement final à choisir, une marge de sécurité a été prise en compte afin de s'assurer d'obtenir des valeurs de concentrations supérieures aux LOQ de la méthode. Ainsi, en considérant un ordre de grandeur supérieur aux valeurs de $V_{i,min}^{théo}$ calculées, le volume minimal à prélever est finalement estimé entre 10 et 20 m^3 pour quantifier les HAPs en air intérieur avec une bonne précision.

II.2.6. Evaluation de l'incertitude sur la mesure

L'impacteur à cascade utilisé fonctionne au moyen d'une pompe dont le débit de prélèvement est régulé par un débitmètre à bille. Communément appelé rotamètre, ce débitmètre est relativement bon marché et robuste et permet une mesure simple visuelle du débit gazeux. En revanche, l'incertitude générée sur la valeur lue reste importante. Pour cette étude, nous évaluons l'incertitude relative à 20 % ; ainsi le débit de prélèvement est évalué à $0,5 \pm 0,1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

L'incertitude relative sur la mesure de la concentration finale en HAP a été évaluée comme suit :

$$\frac{\Delta C}{C} = \text{Erreur relative sur protocole} + \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} + \frac{\Delta V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{prélèvement}}} \quad (\text{II-11})$$

avec :

$\frac{\Delta a}{a}$ et $\frac{\Delta b}{b}$, les erreurs relatives sur la pente et l'ordonnée à l'origine (le cas échéant) en considérant l'équation de la droite affine obtenue lors de l'étalonnage : $y = ax + b$.

Δa et Δb étant évalués à 2 fois la valeur des écart-types sur les pente et ordonnée à l'origine, respectivement.

$\frac{\Delta V_{\text{prélèvement}}}{V_{\text{prélèvement}}}$, l'incertitude relative sur le volume de prélèvement évaluée à 20 %

L'erreur relative sur le protocole prend en compte les erreurs dues aux étapes d'extraction (ASE) et de concentration (évaporateur rotatif et sous flux d'azote). Cette erreur varie entre 1.1 et 1.8 % pour les HAPs de haut poids moléculaire et entre 4.1 et 9.9 % pour les HAPs les plus légers pouvant être perdus lors des étapes de concentration. Ainsi, l'erreur la plus importante se situe au niveau du prélèvement conduisant à des incertitudes relatives totales allant de 22 à 25 % pour les HAPs les plus lourds et de 26 à 31 % pour les HAPs légers.

II.2.7. Article 3 accepté dans la revue Talanta

Talanta 131 (2015) 386–394



Contents lists available at ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor

Céline Liaud^a, Maurice Millet^a, Stéphane Le Calvé^{a,b,*}^a Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France^b In'Air Solutions, 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 February 2014

Received in revised form

15 May 2014

Accepted 18 May 2014

Available online 4 June 2014

Keywords:

PAHs

Cascade impactor

Particles

Indoor air

ABSTRACT

Most of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are associated to airborne particles and their health impact depends on the particle size where they are bound. This work aims to develop a high sensitive analytical technique to quantify particulate PAHs sampled with a 3-stages cascade impactor in order to derive simultaneously their individual concentration in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀.

Three key steps of the method were evaluated separately in order to avoid any PAHs loss during the global sample preparation procedure: (1) the accelerated solvent extraction of PAHs from the filter; (2) the primary concentration of the extract until 1 mL by means of a rotary evaporator at 45 °C and 220 mbar and (3) the final concentration of the pre-concentrated extract to about 100–150 µL under a gentle nitrogen stream. Each recovery experiment was realized in triplicates. All these steps evaluated independently show that the overall PAHs loss, even for those with a low molecular weight, should not exceed more than a few percent. Extracts were then analyzed by using a HPLC coupled to fluorescence and Diode Array Detectors with the external standard method.

The resulting calibration curves containing between 9 and 12 points were plotted in the concentration range of 0.05–45 µg L⁻¹ for most of the 16 US-EPA priority PAHs and were fully linear ($R^2 > 0.999$). Limits Of Quantification were in the range 0.05–0.47 µg L⁻¹ corresponding to 0.75–7.05 pg m⁻³ for 20 m³ of pumped air.

Finally, taking into account the average PAHs concentrations previously reported in typical European indoor environments, and considering the use of a 3-stages cascade impactor to collect simultaneously PM > 10 µm, 2.5 µm < PM < 10 µm, 1 µm < PM < 2.5 µm and PM < 1 (and then to derive PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀) for particle-bound PAHs quantification, the sampling duration was estimated to 20–40 h for a sampling flow fixed to 0.5 m³ h⁻¹.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are widespread environmental contaminants mostly formed during incomplete combustion or pyrolysis of organic material but they can also be of biogenic origin [1]. Their chemical structures contain 2 or more fused benzene rings arranged in linear, angular or in cluster structures. PAHs are ubiquitous in our environment and their emission sources are numerous: industrial processes; vehicle exhausts and domestic heating are among the major sources [2]. More than 100 of them are nowadays referenced but the American

Environmental Protection Agency (US-EPA) has listed 16 among the most hazardous. One of the most famous is the Benzo[a]Pyrene (B[a]P) due to its carcinogenic properties. Besides, the European ambient air legislation (directive no. 2004/107/CE) targets this PAH and recommends an annual maximum guideline value of 1 ng m⁻³. Because the PAHs structures are thermally stable, most of these compounds possess high boiling point and low vapor pressure favoring their association to particulate phase in the atmosphere. The lighter PAHs (MW ≤ 202 g mol⁻¹) are preferentially in the gas phase whereas the heavier ones (MW ≥ 202 g mol⁻¹) are associated to particles [3–5].

Since their atmospheric concentration is relatively low (in the range of pg m⁻³ to ng m⁻³), and especially in indoor air [6,7], the collection of airborne PAHs in vapor and particulate phases requires quite large volume of air to concentrate pollutants either on a sorbent material or on a filter. Pandey et al. reviewed sampling flow rate, for

* Corresponding author at: Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515 CNRS/Université de Strasbourg), 1 rue Blessig, 67084 Strasbourg Cedex, France. Fax: +33 3 68 85 04 02.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.027>

0039-9140/© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

high volume samplers, in the range 2–75 m³ h⁻¹ with sampling duration long enough to ensure a sufficient sampled volume of 150–900 m³ [8]. The most common sampling device is a high or low volume sampler composed of an adsorbent (XAD-2 or polyurethane foam) and a pre-filter for trapping the PAHs in the particulate phase by filtration of large air volume [9–11]. However, in the case mentioned above, the particles size is not limited. In fact, particles cause adverse respiratory health effects related to their ability to enter the lungs and potentially carrying numerous toxic compounds with them. Particle size, especially fine and ultrafine particles, is strongly related to the bad effects on human health. That is why it is of interest to focus on particle aerodynamic diameter and particle number concentrations [12,13]. The use of particulate matter (PM) sampling heads upstream the filter gives access to several cut off sizes and allow to sample particles with aerodynamic diameter (D_{ae}) usually below 10 μm, 2.5 μm or 1 μm [9,14–16]. Other sampling systems are inertial samplers and consist to remove particles from an air stream by impaction of the particles depending on their inertia [5,17]. Particles samples collected from cascade impactors give access to more data because this device separates particles depending on their D_{ae} . Thus, physical and chemical data related to the particle sizes can be simultaneously determined to assess health effects. If further details are desired, chemical analyses may be achieved on the filters obtained in each size range. Nevertheless, despite the power of cascade impactors, to our knowledge only a few studies were conducted in indoor air with this metrology tool to quantify particle-bound PAHs [5,17]. These latter were performed using a 11-stages or 3-stages cascade impactors with D_{ae} in the range 0.05–18 μm and 2.5–10 μm, respectively, which did not permit to easily compare the results on particles to those reported in the literature mentioning PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀.

A third way to monitor particle-bound PAHs are photoelectric aerosol sensors (PAS) which are analyzers using ionization principle to detect PAHs in air [18–20]. However, PAS provides a measure of the total particle-bound PAHs concentration with no distinction between individual compounds.

Several studies performed in European Environments reported particle-bound PAHs concentrations values in the range of pg m⁻³ to ng m⁻³. Slezakova et al. [21] and Castro et al. [14] reported comparative values of PAHs concentrations bound to PM₁₀ and PM_{2.5} in a smoking and a non-smoking site in Porto (Portugal). Castro et al. found B[a]P average levels of 1.33 ng m⁻³ (0.45–2.18 ng m⁻³) in the smoking place and 0.573 ng m⁻³ (0.131–1.510 ng m⁻³) in the non-smoking apartments used as reference. The same tendency was observed in Spain by Pey et al. who studied differences in PAHs concentrations in PM₁₀ before and after a smoking ban in a cafeteria [22]. Fromme et al. in Germany, also studied differences in particle-bound PAHs concentration in street-side living-rooms and found median values of 0.65 ng m⁻³ for B[a]P in smoker's living while median value was 0.25 ng m⁻³ in non-smoker place [2]. Besides, Krugly et al. studied particulate phase PAHs in 5 schools located in urban, suburban and rural sites in Kaunas, Lithuania, and found total PAHs mean values in the range 20.3–131.1 ng m⁻³ [4]. Sangiorgi et al. also compared levels of PAHs in PM₁ and PM_{2.5} in 4 Italian offices in Milan between the cold and the warm season [23]. Again, particle-bound B[a]P sampled with Harvard impactors in homes in Amsterdam, The Netherlands, were in the range 0.49 ng m⁻³ (0.15–1.12 ng m⁻³) and 0.17 ng m⁻³ (0.03–0.39 ng m⁻³) for high-traffic and low-traffic density, respectively [7]. A last example of reported values in indoor air is the comparison of PAHs level in England where B[a]P values ranged between 0.09 ng m⁻³ (n.d.–2.40 ng m⁻³), 0.09 ng m⁻³ (n.d.–1.25 ng m⁻³) and 0.16 ng m⁻³ (0.04–0.79 ng m⁻³) in 81 homes, 30 offices and 7 restaurants, respectively [6].

As demonstrated with literature values, the sampling and analysis of PAHs indoors require a high sensitive analytical method

because of such low concentrations. In this study, we propose to evaluate the feasibility of using a cascade impactor to quantify particle-bound PAHs on PM > 10 μm, 2.5 μm < PM < 10 μm, 1 μm < PM < 2.5 μm and PM < 1 considering PAHs concentrations reported in literature for European studies in indoor environments. This methodology requires a classical high sensitive analytical technique with concentrations step before analysis to assess low indoor PAHs level with a limited sampling volume and could be applied to simultaneously determine PAHs in PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀, 3 normalized particles sizes usually reported in the literature.

2. Materials and methods

2.1. Chemicals and materials

The overall analytical procedure, including calibration curves, was performed by using a certified standard solution obtained from LGC Standards (Molsheim, France) containing the 16 US-EPA priority PAHs (naphthalene NAP, acenaphthylene ACY, acenaphthene ACE, fluorene FLU, phenanthrene PHE, anthracene ANT, fluoranthene FLN, pyrene PYR, benzo[a]anthracene B[a]A, chrysene CHR, benzo[b]fluoranthene B[b]F, benzo[k]fluoranthene B[k]F, benzo[a]pyrene B[a]P, dibenzo[a,h]anthracene DB[a,h]A, benzo[g,h,i]perylene B[g,h,i]P, indeno[1,2,3-cd]pyrene IND). The initial concentration of the standard solution was 100 mg L⁻¹ with 0.6% uncertainty. Solvent used was acetonitrile (Chromasolv, HPLC grade, 99.9% purity, Sigma-Aldrich) and ultrapure water was obtained from a Milli-Q water system (Millipore, St. Quentin en Yvelines, France). For recovery experiments, filters were 25 mm Glass Fiber Filter (GFF) from Pall Life Sciences (Pall Corporation, France) and Fontainebleau sand was used to reduce dead volume in extraction cells. Besides, nitrogen (99.999%), used for concentration step and ASE purge cycle was obtained from Messer (Puteaux, France).

2.2. Cascade impactor theory

The impaction theory is based on the separation of particles from the air stream by the inertial forces. A cascade impactor is the result of the assembly of several impactors arranged in series in order to collect particles of decreasing size (Fig. 1a). They generally operate to remove particles of a given size range from the sample flow, either collecting them for later analysis or removing them to avoid problems of instrument contamination [24]. Different impactor designs exist such as round or rectangular impactors [25,26] and this part summarizes theoretical considerations for the round impactor.

Each impactor stage is constituted of an orifice or nozzle which leads a high velocity air jet (U_0), containing particles, towards a collection plate (Fig. 1b) which causes the airstream to change direction abruptly following a sharp bend [25,27]. Fig. 1b shows the air streamlines that are deflected to a sharp bend because of the collection plate. Particles which are small enough follow the streamlines and remain suspended, while those that have too much inertia impact on the plate.

The operating principle of an impactor is derived from the dimensionless Stokes number (Stk) defined as the ratio between the stopping distance of a particle and the characteristic dimension of the nozzle. Thus, considering an air flow perpendicular to a cylinder with a radius R (case of a circular jet impactor), the Stokes number is

$$\text{Stk} = \frac{\tau U_0}{R} \quad (1)$$

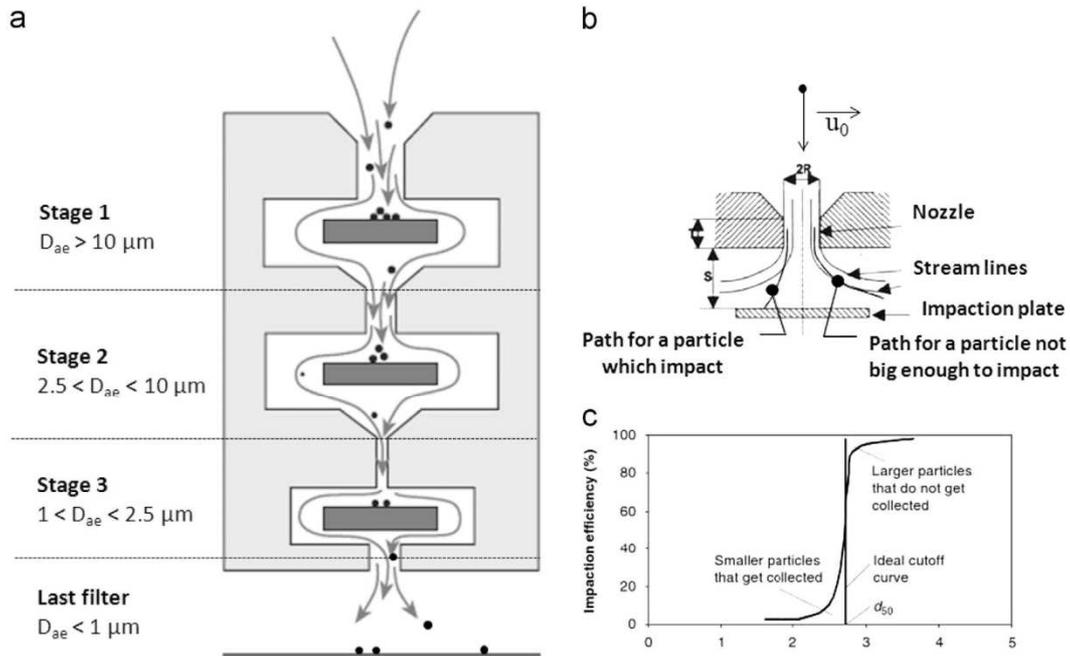


Fig. 1. Description of the sampling device: (a) cascade impactor scheme; (b) path of particles inside the cascade impactor (adapted from Marple and Willeke, 1976 [27]); (c) Scheme of an ideal and experimental cut sizes for one stage of an impactor (adapted from Zhang, 2005 [24]). D_{ae} : aerodynamic diameter, U_0 : air jet velocity, R : radius of the nozzle, S : jet-to-collection plate distance and T : throat length.

where U_0 is the air velocity (cm s^{-1}), R is the nozzle characteristic dimension, i.e. the radius (cm) and τ is the aerosol relaxation time (s) which is time until the aerosol direction is changing because of the Brownian motion effect.

However, relaxation time τ is the product between the particle mass m and its mobility B

$$\tau = m \cdot B = \left(\rho \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_p^3 \right) \cdot \frac{C_c}{3 \cdot \pi \cdot \mu \cdot d_p} = \frac{\rho \cdot C_c \cdot d_p^2}{18 \cdot \mu} \quad (2)$$

where d_p is the particles' diameter, C_c is the slip correction factor which correct differences between coarse and little particles' behavior, μ is the viscosity ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$) and ρ is the particles' density (g cm^{-3}).

The slip correction factor, C_c can be calculated from the mean free path of air λ , and the particle diameter [28]

$$C_c(d_p) = 1 + \left(\frac{\lambda}{d_p} \right) (2.514 + 0.800e^{-0.55(d_p/\lambda)}) \quad (3)$$

Therefore, the Stokes number, for a nozzle diameter $W=R/2$ is derived from (1) and (2)

$$\text{Stk} = \frac{\rho C_c U_0 d_p^2}{9 \mu W} \quad (4)$$

The Stokes number allows the characterization of the collection efficiency defined as the percentage of particles of a given size that are removed from the air flow by impaction. For a fixed impactor's geometry and flow condition, the Stokes number only depends on the particle properties and Eq. (4) shows that particle diameter is directly proportional to the square root of Stk . $\sqrt{\text{Stk}_{50}}$ is often used to determine the cut size of each impactor stage which represents the particle size with a collection efficiency of 50%. For most of the circular jet impactors, the number Stk_{50} , which corresponds to a collection efficiency of 50%, takes values in the range 0.22–0.25 [29,30]. Therefore, to collect particles with aerodynamic diameter even smaller it is necessary to increase U_0 or decrease W , i.e. R .

This is achieved by varying number and/or opening diameters from one stage to the other (see Fig. 1a).

As shown in Fig. 1c, the collection efficiency can be described with efficiency curves. And the collection efficiency increases for particles larger than the cut off size and decreases for smaller particles. In addition, the nondimensional Reynolds number (Re) which describe how turbulent or laminar is the flow has an impact on the collection efficiency. Marple and Liu show that high Reynolds numbers (until 3000) favor the development of sharp cut size impactor whereas for low values (below 300) the sharpness of cut size is less effective [26,31].

The Reynolds number for an impactor with round nozzles is defined as

$$\text{Re} = \frac{\rho U_0 W}{\mu} \quad (5)$$

Even if the most important advantage of impaction technique is that aerosol parameters, size and composition, can be simultaneously established, one of the main problems stays the particle bounce effect which can occur when particles larger than the cut off diameter impact on the collection plate and then bounce and re-enter in the airstream [26]. This problem in cascade impactors is an interference because particles which have bounced can be collected on later stages and potentially contaminating the analysis. Some techniques used to reduce this effect include the use of sticky substrates [32] such as oil or porous substrates or by changing the sampling method by using a virtual impactor [24].

In our study whose results are detailed elsewhere [33], Glass Fiber Filter systems were chosen because they are not suffering from problems of particle bounce [26]. We decided to work with a 3-stage cascade impactor operating at $0.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Collected fractions corresponded to particles with aerodynamic diameter (D_{ae}) in the ranges $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} < D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m} < D_{ae} < 1 \mu\text{m}$ and a final filter which permitted to collect particles with $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$.

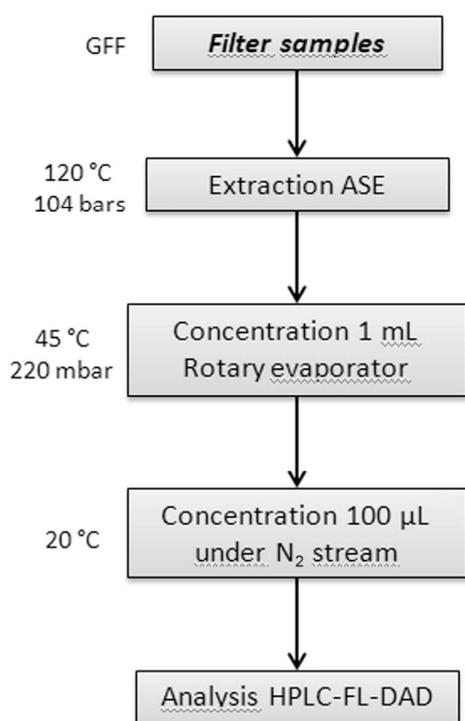


Fig. 2. Scheme of the analytical procedure for PAHs extraction and concentration procedure then followed by analysis.

2.3. Analytical procedure for sample treatment

The objective of our method is to use a cascade impactor as sampler which required to concentrate a lot the sample because this sampler, which separate particle size fractions, does not permit us to collect a lot of particles, especially in indoor air. As a consequence low LOD for the overall analytical procedure are needed. This latter consisted in a first step of extraction by means of an Accelerated Solvent Extractor (ASE 300, Dionex), a second step of concentration with a rotary evaporator and a final concentration step under a gentle nitrogen stream as described in Fig. 2. All of the 3 steps were considered separately in order to evaluate the effect on PAHs losses of each step.

The overall analytical procedure was previously validated by recovery experiments using certified standard solutions of the 16 US-EPA PAHs as discussed later.

2.3.1. ASE extraction

Glass Fiber Filters (GFF) were placed in 34 mL stainless steel cells provided by Dionex (ASE 300). Fontainebleau sand was added in the cell to reduce dead space and spare solvent. In our study, the extraction temperature was selected based on other studies in the literature, i.e. temperature in the range 100–150 °C [34–36]. One ASE cycle consisted in a heating step of 6 min to a set point value of 120 °C and ASE pressure was fixed to 1500 psi (104 bars) for all extractions. At the end of a cycle, a nitrogen purge of 120 s was realized to dry all the tubing. The choice of solvent for extraction and the number of static extraction were optimized in this study as mentioned below. If necessary, the extracts were then carefully filtered through a PVDF filter (0.45 µm, Restek, France).

Before use, both GFF and Fontainebleau sand were pre-cleaned with acetonitrile to remove any residual PAHs. They were stored in aluminum foil until use. Analytical blank composed of blank filters

and pre-cleaned sand were also analyzed and were taken into account for quantification of samples.

2.3.2. Concentration steps

After extraction, the extracts (approx. 70 mL) were then reduced to 1 mL using a rotary evaporator (Büchi) at 45 °C and 220 mbar. When necessary, a gentle stream of nitrogen was finally used to concentrate the extracts to approximately 100–150 µL.

2.3.3. Sample analysis

For the analysis of particle samples, the HPLC-Fluorescence technique which is a classical analytical method to quantify PAHs in environmental matrixes [37], was chosen.

Extracts were analyzed using a High Performance Liquid Chromatography system (Thermo Electron Corporation, Spectra System) equipped with a Diode Array Detector (DAD, Thermo Finnigan, Spectra System UV6000LP) and a fluorescence detector (Thermo Scientific, Finnigan Surveyor FL Plus) using the external standard method. The analytical column was a C₁₈ Pinnacle II PAH (Restek) 150 mm × 3.0 mm ID × 4 µm (particle size). Temperature oven was set to 30 °C. Acetonitrile and water was used as mobile phase with a flow rate of 1 mL min⁻¹. The elution gradient began with 50:50 (ACN:H₂O), then went to 60:40 (ACN:H₂O) in 7 min, then 70:30 (ACN:H₂O) until 9 min, and linear gradient to 100% of ACN was programmed until 20 min, with a final hold of 5 min. Initial conditions were reached in 1 min and maintained 5 min before next run. The overall run time was thus 30 min. Before HPLC analysis, the sample was diluted in Milli-Q water so that the sample was in the initial gradient conditions (50:50/ACN:H₂O) allowing sharper peaks.

Each compound (or group of PAHs compounds) was detected at its optimum emission/excitation wavelength: 270/330 nm (NAP, ACE, FLU), 250/370 nm (PHE), 250/400 nm (ANT), 270/440 nm (FLN), 270/400 nm (PYR), 270/390 nm (B[a]A, CHR), 290/430 nm (B[b]F, B[k]F, B[a]P, DB[a,h]A, B[g,h,i]P) and 305/500 nm (IND). ACY which is not fluorescent was quantified with the DAD at his optimum absorbance wavelength λ=229 nm.

3. Results and discussion

3.1. Sample preparation

As shown in Table 2, many literature studies related to PAHs measurements mention an extraction step (solvent volume between 2 and 100 mL) then followed by a preliminary concentration step with rotary evaporator, then sometimes followed by a filtration and/or a purification step and finally a last concentration step (final volume in the range 10–4000 mL) to enhance PAHs detection. Since our samples may contain small amounts of PAHs, it is essential to reduce the number of sample treatments. In addition, it is of interest to avoid large solvent volumes because they require long concentration step, which hence increase the risk of PAHs loss by evaporation during concentration step.

Three key steps of our method were evaluated separately in order to avoid any PAHs loss during the global sample preparation procedure described in Fig. 2: (1) the accelerated solvent extraction of PAHs from the filter; (2) the primary concentration of the extract until 1 mL by means of a rotary evaporator at 45 °C and 220 mbar; and (3) the final concentration of the pre-concentrated extract to about 100–150 µL under a gentle nitrogen stream. Each recovery experiment was realized in triplicates and the error bars reported in Fig. 3a–c are the relative standard deviations.

Recovery experiments were first evaluated for the second step by adding 20 µL of a solution containing 16 PAHs at 1 mg L⁻¹, i.e. 20 ng for each PAH, in a typical volume of 70 mL of acetonitrile

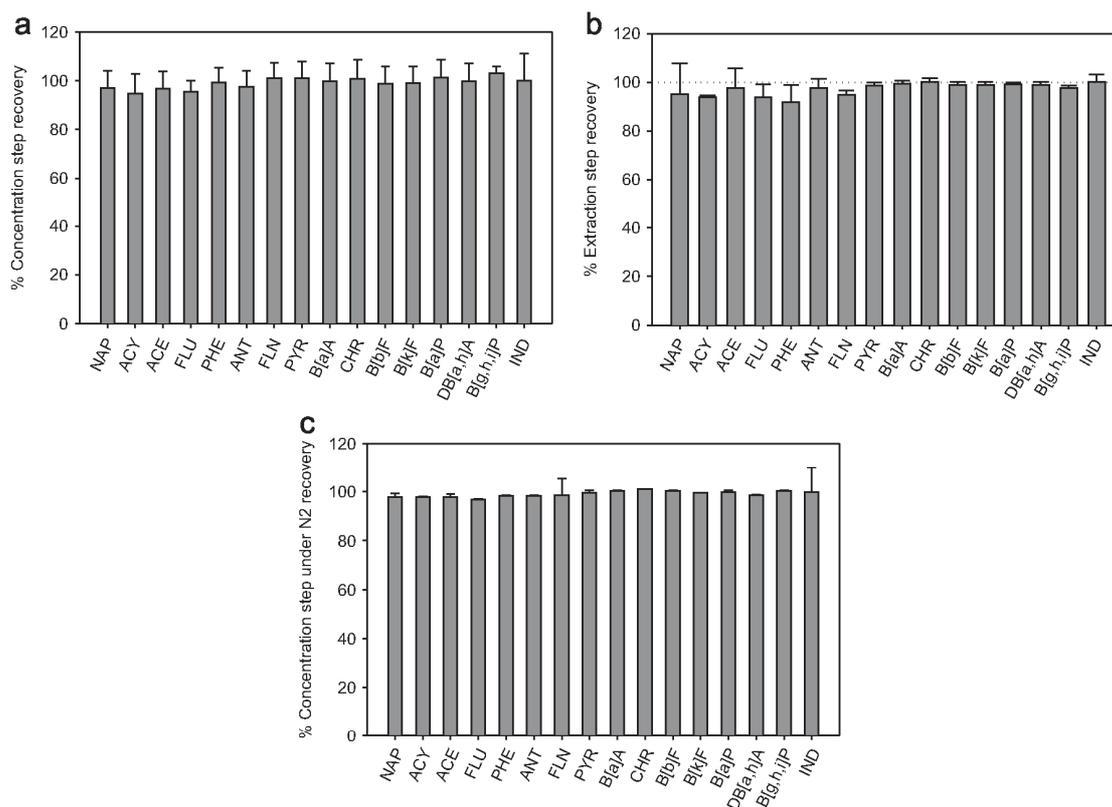


Fig. 3. Recoveries of the ASE extraction and concentration step based on 3 replicates: (a) concentration with rotary evaporator at $T=45\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $P=220\text{ mbar}$; (b) ASE extraction; (c) concentration step to $100\text{ }\mu\text{L}$ under gentle nitrogen stream. The dotted line represents a recovery of 100%.

which is an estimated volume obtained after a 3-static ASE extraction with 34 mL cells. The solution was then concentrated to about 1 mL by using a rotary evaporator at $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ and 220 mbar , in order to obtain PAHs concentrations of $\sim 20\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$. The extract was then diluted by a factor 2 with milli-Q water and the resulting PAHs solution of $\sim 10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ was analyzed by HPLC. Fig. 3a shows no significant PAHs loss within the experimental uncertainties during the primary concentration of the extracted solution by using a rotary evaporator.

Once this step of concentration by a rotary evaporator validated, the potential PAHs losses induced by the ASE extraction were also quantified. For this, as previously performed in other study [38], filters were spiked with $20\text{ }\mu\text{L}$ of a solution containing 16 PAHs at 1 mg L^{-1} , i.e. with 20 ng of each PAH, before extraction under different ASE conditions. The extraction of blank filters spiked with certified standards was preferred instead of extracting reference materials [2,39] for the same reasons cited by Delgado-Saborit et al. [38] which mentioned, first that the matrix is different between certified reference materials (powder) and particle collected onto filters and then, that a certified material is more expensive than a PAHs standard solution. Consequently, the use of a standard solution has been chosen regarding the number of tests performed to optimize the method. In order to evaluate the efficiency of extraction and finally choose optimum conditions, solvent and static time parameters were tested. Two solvents were tested, dichloromethane and acetonitrile (AcN). Static durations tested were 5 and 10 min. The evaluation of the number of static necessary to achieve a quantitative extraction of the 16 PAHs was realized by extracting 3 consecutive times the same spiked filter, $3 \times 5\text{ min}$ and $3 \times 10\text{ min}$, respectively. Our results show that extraction is almost quantitative after the first extraction, whatever its duration. The second static allows the

collection of the rest of PAHs. The extraction yield reached about 100% whatever the ASE extraction time so that 5 min was finally chosen. Consequently, the final ASE method chosen is based on 3 static steps of 5 min. Both solvents gave the same extraction efficiency for PAHs. However, dichloromethane contained many impurities and its use for extraction implied solvent exchange before HPLC analysis [5,11,40], so that acetonitrile was finally chosen. The extract of about 70 mL was then concentrated to 1 mL using the rotary evaporator before dilution with water and HPLC analysis. Only these latter results are presented in Fig. 3b.

The final sample concentration step was evaluated with 1 mL of a solution containing 16 PAHs at $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ introduced in a vial and evaporated under a gentle nitrogen stream to approximately $100\text{--}150\text{ }\mu\text{L}$. The final volume was determined by weighing. This solution was diluted 10 times in a $50:50\text{ v/v H}_2\text{O:AcN}$ mixture to obtain a final solution of about $10\text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ which was analyzed by HPLC. The results reported in Fig. 3c highlight no significant PAHs loss during the third step.

Consequently, Fig. 3 shows no significant loss within the experimental uncertainties for the 3 steps investigated. However, small losses were observed for low molecular weight PAHs, i.e. PAHs containing 2 or 3 aromatic cycles such as NAP, ACY, ACE, FLU, PHE and ANT. For these PAHs, the losses reached 2–8% for the ASE extraction and varied in the range 1–5% for the primary concentration step with rotary evaporator although they were almost nonexistent during the final concentration step using a nitrogen stream varying in the range 2–3%. All these steps evaluated independently show that the overall PAHs loss, even for those with a low molecular weight, should not exceed more than a few percent. The overall recovery experiments of 92–99% obtained in this study are slightly better than most of those found in the literature: 77.6–90.3% for NAP and DB[a,h]A with 2 ASE cycles,

respectively [34], 73–88% for NAP and IND using ultrasonic extraction [40], 78.8–96.5% for NAP and PHE using ultrasonic extraction [5], 90.1–102.4% for 1-methylanthracene and B[a]P using also ultrasonic extraction [11], and up to 102% for DB[a,h]A with Soxhlet extraction [41]. Consequently, our sample preparation including both sample extraction and its concentration before HPLC analysis are validated and can be potentially applied to air particulate samples.

3.2. Calibrations

For the 16 studied PAHs, calibration curves were obtained by injecting 3 times the same concentrations, each calibration curves containing between 9 and 12 points. The calibration curves (see Supplementary data) were plotted in the concentrations ranges of 0.05–45 $\mu\text{g L}^{-1}$ for the most part of PAHs or alternatively in the range of 0.1(0.5)–92 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PAHs exhibiting a less intense response such as NAP, ACY, DB[a,h]A and IND. Calibration curves up to 27 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PAHs exhibiting a high responses such as B[k]F were achieved while calibration curve for ANT was in the range 0.01–18 $\mu\text{g L}^{-1}$ because the response reached the saturation detector for upper concentrations. As shown in Table 1, the calibrations were fully and remarkably linear ($R^2 > 0.999$) over the entire concentrations ranges investigated for all PAHs. Linearity was here determined by plotting the linear regression of the 9–12 calibration points repeated 3 times. This good linearity ($R^2 \geq 0.99$) was also observed within the uncertainties for concentrations lower than 2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.3. Repeatability, reproducibility and Limits Of Detection and Quantification

For each PAH and for each concentration, repeatability defined as the intra-day variation (VC_{intra}) and reproducibility defined as the inter-day variation (VC_{inter}) for a given concentration were expressed using the variation coefficient (VC). VC_{inter} was determined by injecting the same concentration every week during 1 month. VC

is derived by the response's standard deviation to average value ratio, converted to a percentage. VC_{inter} for an injected concentration of 1 $\mu\text{g L}^{-1}$, varied between 0.8% for CHR, PHE and B[a]P and 7.3% for ACY (UV detection). The accuracy was evaluated on 3 points; each one was injected 3 times. The method is considered accurate if the recalculated concentration is between 90% and 110% of the real concentration. We just accept an accuracy of 20% for B[g,h,i]P and IND because of their less intense response due to larger peaks.

Limits of Quantification (LOQ) were derived from the Food and Drug Administration (FDA) definition [42] which define the LOQ of an individual analytical procedure as the lowest amount of analyte in a sample which can be quantitatively determined with suitable precision ($VC \leq 20\%$) and accuracy (between 80% and 120% of the real concentration value). The Limit of Detection (LOD) is defined as the first point for which one of these 2 criteria is not respected. Every value was evaluated on the basis of three injections. The resulting LOQ reported in Table 1 have been converted in mass term by multiplying the injection volume (injection loop of 20 μL) to concentrations ($\mu\text{g L}^{-1}$), which correspond to injected quantity between 1 and 9.4 pg. As expected, ACY which was detected by UV at 229 nm exhibited the worst sensitivity with 7 other PAHs measured by fluorescence, namely NAP, ACE, FLN, PYR, DB[a,h]A, B[g,h,i]P and IND. Conversely, ANT, B[k]F and B[a]P showed more intense fluorescence response and then the best sensitivity. The LOD in mass term were approximately 5 times lower than the LOQ and were in the range 0.2–2 pg corresponding to 0.01–0.10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (see Table 1). Again, our values are similar to those found in literature with LOD between 0.076 and 15.6 pg [11], 0.53 and 29.1 pg [43] or LOQ between 0.09 and 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ for B[a]A and ACY, respectively [14]. LOD and LOQ corresponding to airborne concentrations with a sampling volume of 20 m^3 have been also derived and reported in Table 1. The comparison of these airborne concentrations with other values reported in the literature (Table 2) highlights the analytical method developed in this work presents lower LOD (in units of $\mu\text{g m}^{-3}$) if we consider all PAHs monitored. In addition, other methods that may be almost as sensitive for PAHs quantification were related to the global particulate phase or only one size fraction [11,15,44–47].

Table 1

Calibration parameters for the PAHs quantification with LOD and LOQ for the analytical instrument (LC for liquid chromatography) in $\mu\text{g L}^{-1}$, converted in injected mass (pg) and considering airborne concentrations (AC) in (pg m^{-3}).

PAH compounds	Linear regression	Determination coefficient R^2	Accuracy (%)	LOD_{LC} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ_{LC} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOD_{LC}^a (pg)	LOQ_{LC}^a (pg)	LOD_{AC}^b (pg m^{-3})	LOQ_{AC}^b (pg m^{-3})	VC_{intra}^c (%)	VC_{inter}^c (%)
Naphtalene	$y = 164,401x$	0.9995	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	3.1	2.4
Acenaphthylene (UV – 229 nm)	$y = 2,241x$	0.9998	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	7.9	7.3
Acenaphthene	$y = 350,901x$	0.9993	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	1.3	1.3
Fluorene	$y = 1,254,167x$	0.9997	10	0.05	0.10	1.0	2.0	0.75	1.50	0.3	0.4
Phénanthrene	$y = 582,417x$	0.9997	10	0.05	0.10	1.0	2.0	0.75	1.50	1.1	0.8
Anthracene	$y = 3,080,115x$	0.9989	10	0.01	0.05	0.2	1.0	0.15	0.75	0.3	0.9
Fluoranthene	$y = 128,572x$	0.9991	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	7.7	6.0
Pyrene	$y = 296,637x$	0.9994	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	3.6	3.4
Benzo[a]anthracene	$y = 971,500x$	0.9993	10	0.05	0.10	1.0	2.0	0.75	1.50	1.0	1.9
Chrysene	$y = 851,409x$	0.9995	10	0.05	0.10	1.0	2.0	0.75	1.50	1.1	0.8
Benzo[b]fluoranthene	$y = 359,208x$	0.9991	10	0.05	0.10	1.0	2.0	0.75	1.50	1.6	1.1
Benzo[k]fluoranthene	$y = 1,796,491x$	0.9994	10	0.01	0.05	0.2	1.0	0.15	0.75	2.2	1.6
Benzo[a]pyrene	$y = 1,014,880x$	0.9995	10	0.01	0.05	0.2	1.0	0.15	0.75	0.3	0.8
Dibenzo[a,h]anthracene	$y = 407,514x$	0.9997	10	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	0.8	1.8
Benzo[g,h,i]perylene	$y = 289,902x$	0.9993	20	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	0.1	3.5
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$y = 89,879x$	0.9990	20	0.10	0.47	2.0	9.4	1.50	7.05	1.7	6.1

^a The resulting LOD and LOQ have been converted in mass term by multiplying the LOD/LOQ_{LC} by the injection volume (injection loop of 20 μL).

^b LOD and LOQ considering airborne concentration (AC) obtained by multiplying LOD_{LC} and LOQ_{LC} (in units of $\mu\text{g L}^{-1}$) by the final concentration volume of 300 μL and divided by a sampling volume of 20 m^3 .

^c Variation coefficient intra-day (VC_{intra}) and inter-day (VC_{inter}) calculated on the basis of RSD on 3 different concentrations. Results presented have been obtained with concentration of 1 $\mu\text{g/L}$.

Table 2
Comparison of our study with other methods present in literature data (non-exhaustive list).

Sampling device	Size fraction	Sampled volume (m ³)	PAH extraction	Number of targeted PAHs	Extraction volume (mL)	Final concentration volume (μL)	Analytical method	Sample LOD (pg m ⁻³)	Reference
3-Stages cascade impactor	$D_{ae} > 10 \mu\text{m}$ $2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$ $1 < D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$ $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$	10–20	ASE	16 US-EPA	70	150–200	HPLC-FL-DAD	0.15–1.50	This study
Personal environmental monitor sampler	PM 2.5	4.8	Ultrasonic	15 PAHs	30	≈ 100	GC-MS (Full-scan)	Not precised	[4]
11-Stages cascade impactor	$10 > D_{ae} > 1 \mu\text{m}$ $0.1 < D_{ae} < 1 \mu\text{m}$ $D_{ae} < 0.1 \mu\text{m}$	27	Ultrasonic	16 US-EPA	10	200	HRGC/HRMS	Not precised	[17]
High volume sampler	PM 10	90	Ultrasonic	7 PAHs	60	≈ 50	GC-MS (Full-scan)	Not precised	[22]
Low volume sampler	PM 2.5/PM 1	55.2	Ultrasonic	10 PAHs	2	2000	HPLC-FL	Not precised	[23]
Low volume sampler	Particulate phase	0.96	Ultrasonic	12 PAHs	60	600	HPLC-FL	8.8–1200 ^a	[40]
Micro-environment sampler	Particulate phase	1.44–4.32	Shaker	16 US-EPA	15	50	GC-MS (SIM)	4.4–255.9	[6,49]
Low volume sampler	PM 2.5/PM 10	27.6	MAE ^b	16 US-EPA	45	1000	HPLC-FL-DAD	1.6–181	[14]
Low volume sampler	Particulate phase	2.88	Shaker	23 PAHs	2	2000	GC-MS (SIM)	13,700–125,000 ^a	[10]
Low volume sampler	PM 2.5	30.1	Soxhlet	10 PAHs	–	1000	GC-MS (SIM)	30–150	[16]
Cascade impactor	$D_{ae} > 10 \mu\text{m}$ $2.5 < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$ $D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$	1.8	Ultrasonic	16 US-EPA	30	1000	HPLC-FL-DAD	40–4650	[5]
Low volume sampler	PM 2.5/PM 10	27.6	MAE ^b	16 US-EPA	30	1000–4000	HPLC-FL-DAD	1.6–27	[21]
Air Chek HV30 pump	Particulate phase	28.8	Soxhlet	16 US-EPA	–	2000	GC-MS (SIM)	3–145	[9]
GRAVIKON PM 4 sampler	PM 7, 1 μm	28–32	Ultrasonic	12 PAHs	100	Not precised	HPLC-FL-DAD	40	[2]
Sampler with a pump	Particulate phase	1.44	Ultrasonic	39 PAHs	10	1000	HPLC-FL	0.1–10.8 ^c	[11]
Low noise small sampler	Particulate phase	0.72	Ultrasonic	12 PAHs	20	1000	HPLC-FL	0.7–40.5 ^c	[43]
Harvard impactor	PM 2.5	29	Ultrasonic	30 PAHs	50	10	GC-MS (SIM)	0.3–48 ^d	[45,46]
Low noise small sampler	Particulate phase	0.72	Ultrasonic	12 PAHs	10	1000	HPLC-FL	0.7–40 ^c	[44]
Sampler with a pump	Particulate phase	28.8	Ultrasonic	15 PAHs	Not precised	500	HPLC-FL	2–31 ^c	[47]
Sampler with a pump	PM 10	36	Ultrasonic	12 PAHs	100	Not precised	HPLC-FL	40	[15]

^a LOQ.

^b Microwave accelerated extraction.

^c Recalculated from LOD (in pg) given in literature divided by the sampling volume.

^d Method detection limit recalculated from LOD (in pg) given in literature divided by the sampling volume.

3.4. Minimum air sampling volumes for PAHs collection using a 3-stages cascade impactor

The goal of this work was to determine what is the minimum sampling volume needed to detect PAHs in indoor air at each collection plate of our cascade impactor.

The analytical LOQ (Table 1) of individual PAHs were then used to evaluate the sampling volume of air required to quantify particulate PAHs. Even if detection limit is a key criterion to assess the sensitivity of an analytical instrument, different approaches to evaluate this value are available and show differences. Kim and Kim [48] evaluated for several Volatile Organic Compounds both LOD (determined from three times the standard deviation of background noise ($n=7$)) and the method detection limit (MDL) (calculated following relevant US EPA Guidelines ($n=7$)) and show that MDL are always higher than LOD, both values being below the LOQ value. Finally, the LOQ was used instead of LOD because the objective of our study is to determine the minimum sampling volume needed to quantify PAHs in indoor air at each collection plate of the cascade impactor.

The detectable masses of PAHs were first calculated from the LOQ (in μg L⁻¹) and the final volume in the HPLC vial of 300 μL (taken into account the water dilution) after the concentration steps of the sample concentration. These detectable masses (in units of ng) were then divided by the concentrations of individual

PAHs (in units of ng m⁻³) found in European indoor environments in order to calculate the minimum sampling air volume (in units of m³) required to quantify PAHs with an acceptable accuracy. Several studies in Europe measured concentrations of particulate PAHs in indoor air [2,4,6,7,14,15,21–23]. Among the latter, one conducted by Delgado-Saborit et al. had a significant quantitative sample with 81 homes and 30 offices [6]. Considering the different PAHs, the geometric mean values ranged between 0.03 ng m⁻³ for DB[a, h]A and 0.36 ng m³ for FLN in homes (see Table 3). In addition, these values were also representative of those found elsewhere in Europe. For instance, the concentrations of B[a]P in non-smoking area were as follows (in units of ng m⁻³): 0.09 (n.d.–2.40) in homes and 0.09 (n.d.–1.25) in offices [6], 0.1 in a cafeteria after a smoking ban [22], 0.573 (0.131–1.510) [14], 0.612 (0.107–1.02) [21], between 0.09 and 0.25 ng m⁻³ in a street-side non-smoker living room [2], 0.17 ng m⁻³ (0.03–0.39) and 0.49 ng m⁻³ (0.15–1.12) in homes close to low and high-traffic density, respectively [7].

Based on these calculations and assumptions, the minimum sampling air volume in homes reported in Table 3 varies between 0.09 and 1.57 m³ except for DB[a,h]A where the value reach 4.70 m³. Similarly, these calculated values are in the range 0.13–1.76 m³ for the offices, when DB[a,h]A is still excluded. These estimated sampling volume are the same order of magnitude that those used by Delgado-Saborit et al. in their study, i.e. 1.44–4.32 m³ [6,49]. The calculated sampling air volume depends on the PAH and its LOQ but

Table 3

Theoretical sampling volumes required to detect individual PAHs concentrations with the analytical method developed in this study. PAHs values reported by a representative European study.

PAH compounds	Injected quantity ^a (ng) (This study)	Measured values ^b (ng m ⁻³) (Delgado-Saborit et al. [6])		Theoretical sampling volume (m ³)	
	LOQ (ng)	81 Homes	30 Offices/workplace	81 Homes	30 Offices/workplace
Naphtalene	0.141	–	–	–	–
Acenaphthylene (UV – 229 nm)	0.141	0.12 (n.d.–1.33)	0.08 (n.d.–0.49)	1.18	1.76
Acenaphthene	0.141	0.09 (n.d.–12.4)	0.25 (n.d.–1.98)	1.57	0.56
Fluorene	0.030	0.13 (0.01–1.98)	0.04 (0.01–0.09)	0.23	0.75
Phénanthrene	0.030	0.34 (0.01–6.42)	0.22 (0.01–1.96)	0.09	0.14
Anthracene	0.015	0.05 (n.d.–0.58)	0.06 (n.d.–0.51)	0.30	0.25
Fluoranthene	0.141	0.36 (n.d.–5.94)	0.42 (n.d.–2.55)	0.39	0.34
Pyrene	0.141	0.29 (n.d.–24.1)	0.27 (n.d.–2.39)	0.49	0.52
Benzo[a]anthracene	0.030	0.06 (n.d.–2.71)	0.06 (n.d.–1.13)	0.50	0.50
Chrysene	0.030	0.14 (0.01–3.32)	0.16 (n.d.–1.59)	0.21	0.19
Benzo[b]fluoranthene	0.030	0.18 (n.d.–4.76)	0.2 (n.d.–3.75)	0.17	0.15
Benzo[k]fluoranthene	0.015	0.11 (0.01–3.40)	0.12 (n.d.–1.58)	0.14	0.13
Benzo[a]pyrene	0.015	0.09 (n.d.–2.40)	0.09 (n.d.–1.25)	0.17	0.17
Dibenzo[a,h]anthracene	0.141	0.03 (n.d.–0.38)	0.03 (n.d.–0.27)	4.70	4.70
Benzo[g,h,i]perylene	0.141	0.15 (0.01–2.06)	0.15 (n.d.–0.83)	0.94	0.94
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	0.141	0.11 (n.d.–1.87)	0.1 (0.01–0.77)	1.28	1.41

^a Calculated on the basis of a total volume of 300 μ L.

^b Geometric mean + range.

also on its average abundance in air. Note that these values could be 6 (1 mL:0.15 mL) times higher if the sample is maintained to 1 mL prior dilution and injection. The final concentration of the pre-concentrated extract down to 150 μ L under a gentle nitrogen stream is therefore an essential step which allows the reduction of the sampling volume.

Considering the use of a 3-stages cascade impactor to collect simultaneously $PM > 10 \mu m$, $2.5 \mu m < PM < 10 \mu m$, $1 \mu m < PM < 2.5 \mu m$ and $PM < 1$ (and then to derive PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_{10}) for particulate individual PAHs quantification, it appears that the reasonable air sampling volume is one order magnitude higher than those calculated above. Consequently, 10 or 20 m^3 should be enough to determine with a good accuracy the concentrations of the 16 investigated PAHs in this study. At a flow rate of $0.5 m^3 h^{-1}$, the duration of air sampling should be in the range 20–40 h. This sampling air volume range is between 7.5 and 90 times lower than those of 150–900 m^3 recommended by Pandey et al. for PAHs sampling in outdoor air.

4. Conclusion

This study proposes a sensitive and efficient method for quantification of particulate PAHs in ambient air, by coupling the particulate matter collection using a 3-stages cascade impactor and the classic analysis by HPLC-fluorescence (or UV in the case of Acenaphthylene). The development of this analytical method, and above all the sample treatment including its concentration to 100–150 μ L followed by HPLC analysis, allows to quantify the 16 US-EPA PAHs related to the size particles ($PM > 10 \mu m$, $2.5 \mu m < PM < 10 \mu m$, $1 \mu m < PM < 2.5 \mu m$ and $PM < 1$) with a sampling duration occurring for only 24 or 48 h in relatively standard indoor environments such as homes and offices. This experimental approach allows to derive the individual PAHs concentrations in PM_{10} , $PM_{2.5}$ and PM_{10} .

LOD and LOQ corresponding to the potential airborne concentrations (in units of $\mu g m^{-3}$) with a sampling volume of 20 m^3 have been determined. These values compared to the literature ones highlight our analytical method coupling sampling, sample treatment and analysis, exhibit lower LOD.

This new sampling and analytical method has been implemented in different indoor environments and the results are detailed in another publication [33].

Acknowledgments

Financial support for this work has been provided by the French Ministry of Environment and ADEME through the PRIMEQUAL 2 program (Project MERMAID). This work was also supported by the region of Alsace and the REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE).

Appendix A. Supplementary information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.027>.

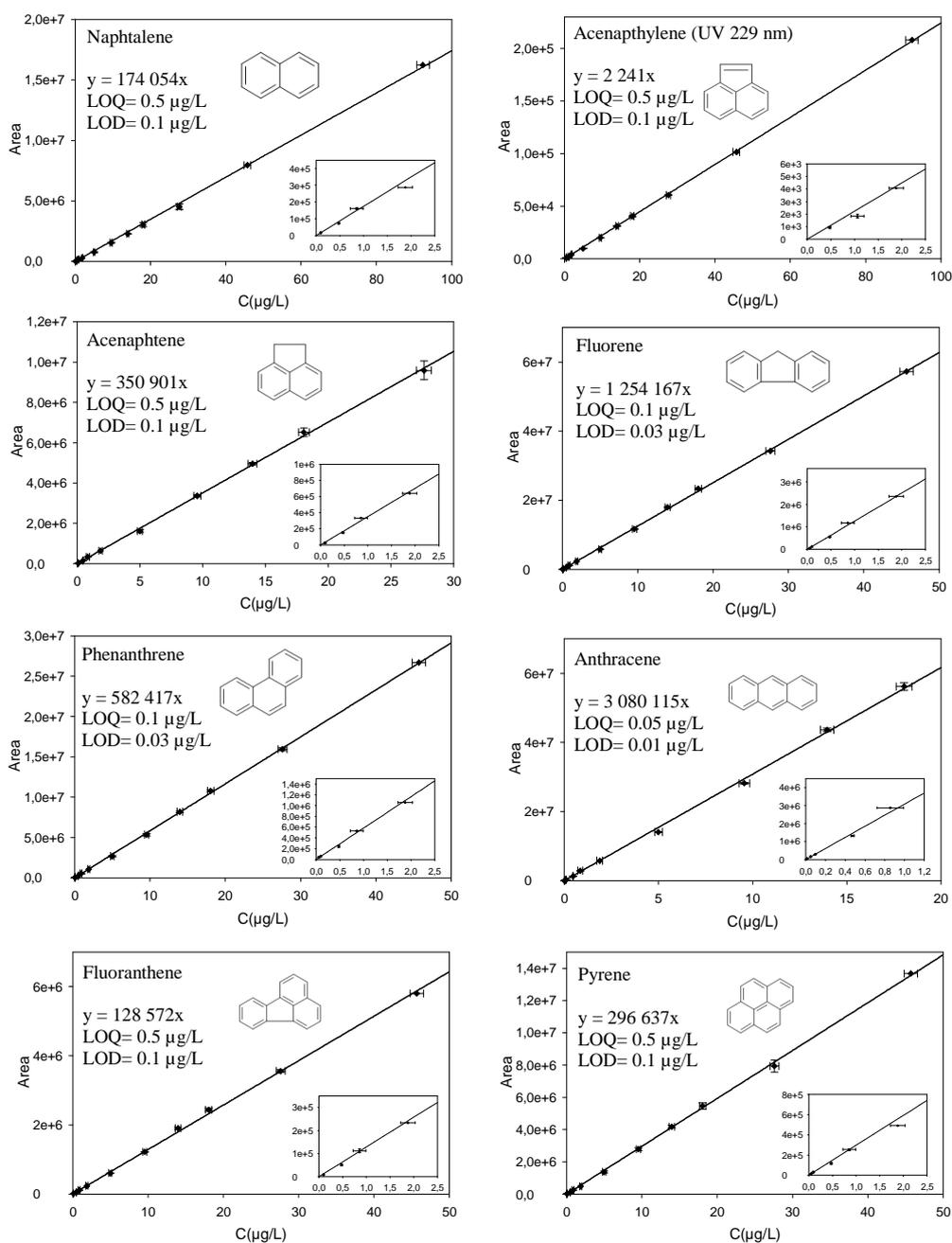
References

- [1] S. Orecchio, S. Cannata, L. Culotta, J. Hazard. Mater. 181 (2010) 647–658, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.061>.
- [2] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhardt, A. Oddoy, H. Rüden, Sci. Total Environ. 326 (2004) 143–149, <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.002>.
- [3] L. Kliucininkas, D. Martuzevicius, E. Krugly, T. Prasauskas, V. Kauneliene, P. Molnar, et al., J. Environ. Monit. 13 (2011) 182–191, <http://dx.doi.org/10.1039/c0em00260g>.
- [4] E. Krugly, D. Martuzevicius, R. Sidaraviciute, D. Ciuzas, T. Prasauskas, V. Kauneliene, et al., Atmos. Environ. 82 (2014) 298–306, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.042>.
- [5] L. Zhu, H. Lu, S. Chen, T. Amagai, J. Hazard. Mater. 162 (2009) 1165–1170, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.150>.
- [6] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Environ. Int. 37 (2011) 383–392, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.011>.
- [7] P.H. Fischer, G. Hoek, H. van Reeuwijk, D.J. Briggs, E. Lebret, J.H. van Wijnen, et al., Atmos. Environ. 34 (2000) 3713–3722, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00067-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00067-4).
- [8] S.K. Pandey, K.-H. Kim, R.J.C. Brown, TrAC: Trends Anal. Chem. 30 (2011) 1716–1739, <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2011.06.017>.
- [9] A. Li, T.M. Schoonover, Q. Zou, F. Norlock, L.M. Conroy, P.A. Scheff, et al., Atmos. Environ. 39 (2005) 3491–3501, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.02.029>.
- [10] J. Masih, A. Masih, A. Kulshrestha, R. Singhvi, A. Taneja, J. Hazard. Mater. 177 (2010) 190–198, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.017>.
- [11] T. Ohura, T. Amagai, M. Fusaya, H. Matsushita, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 77–83, <http://dx.doi.org/10.1021/es030512o>.
- [12] G. Buonanno, G.B. Marks, L. Morawska, Environ. Pollut. 180 (2013) 246–250, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.05.039>.
- [13] A. Zanobetti, M. Franklin, P. Koutrakis, J. Schwartz, Environ. Health 8 (2009) 58, <http://dx.doi.org/10.1186/1476-069X-8-58>.
- [14] D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, S. Morais, M. C. Pereira, Atmos. Environ. 45 (2011) 1799–1808, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.018>.

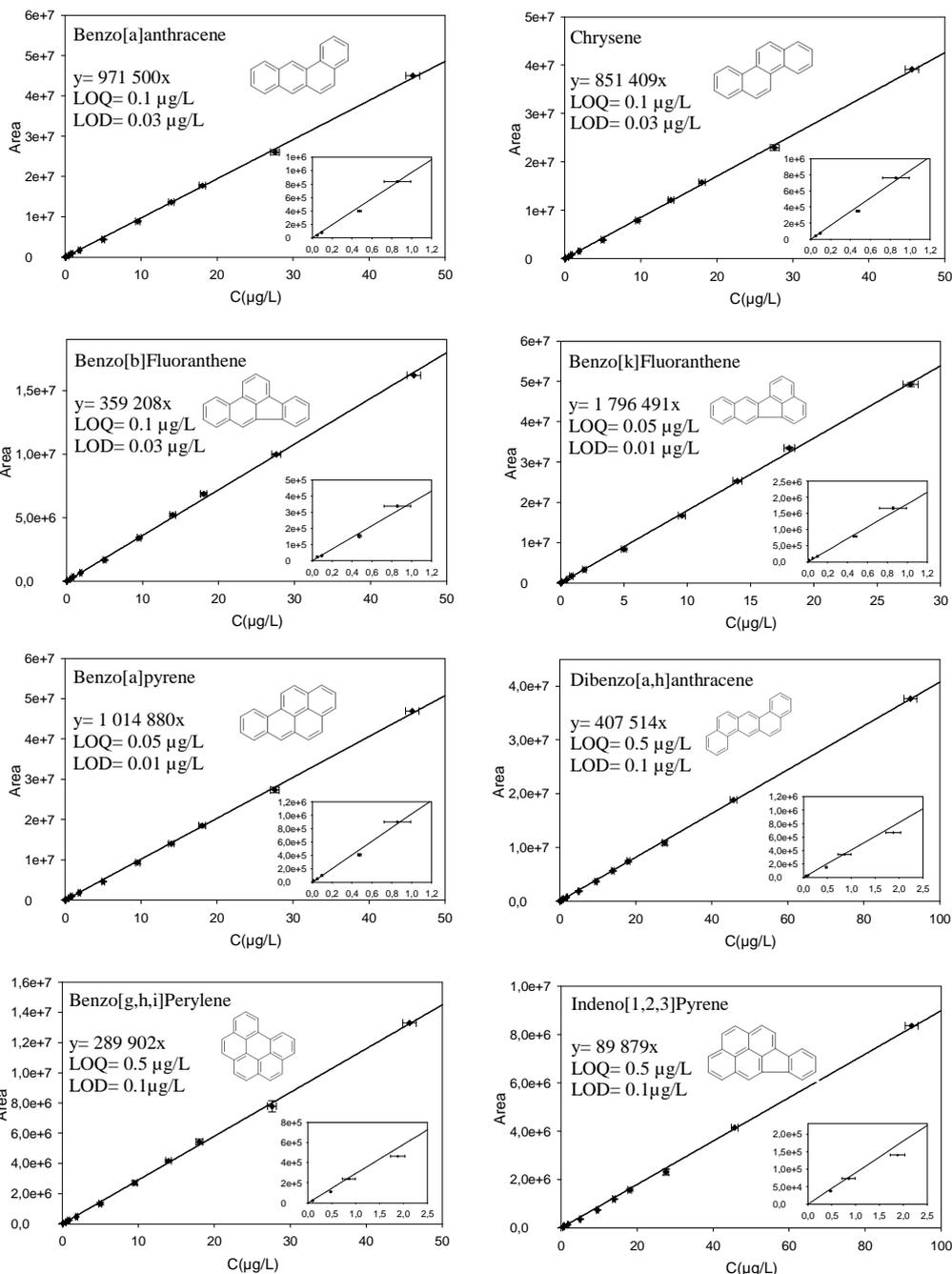
- [15] H. Fromme, A. Oddoy, M. Piloty, M. Krause, T. Lahrz, *Sci. Total Environ.* 217 (1998) 165–173, [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00189-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00189-2).
- [16] K.H. Jung, M.M. Patel, K. Moors, P.L. Kinney, S.N. Chillrud, R. Whyatt, et al., *Atmos. Environ.* 44 (2010) 4545–4552, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.024>.
- [17] L.-Y. Lin, I.-J. Liu, H.-C. Chuang, H.-Y. Lin, K.-J. Chuang, *Atmos. Environ.* 77 (2013) 490–495, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.045>.
- [18] M. Junker, C. Monn, *J. Aerosol Sci.* 29 (Supplement 1) (1998) S289–S290, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(98\)00433-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(98)00433-9).
- [19] M. Junker, T. Koller, C. Monn, *Sci. Total Environ.* 246 (2000) 139–152, [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(99\)00452-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(99)00452-0).
- [20] L. Wallace, *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 15 (2000) 39–47, <http://dx.doi.org/10.1080/104732200301836>.
- [21] K. Slezakova, D. Castro, M.C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, *Atmos. Environ.* 43 (2009) 6376–6382, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.015>.
- [22] J. Pey, B.L. van Drooge, A. Ripoll, T. Moreno, J.O. Grimalt, X. Querol, et al., *Particuology* 11 (2013) 527–532, <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2013.02.007>.
- [23] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., *Atmos. Environ.* 65 (2013) 205–214, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.050>.
- [24] Y. Zhang, *Indoor Air Quality Engineering*, CRC Press Inc., 2005, ISBN: 1566706742, 9781566706742.
- [25] V.A. Marple, B.Y.H. Liu, K.T. Whitby, *J. Aerosol Sci.* 5 (1974) 1–16, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502\(74\)90002-0](http://dx.doi.org/10.1016/0021-8502(74)90002-0).
- [26] K. Willeke, J.J. Mcfeters, *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975) 121–127, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90042-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(75)90042-9).
- [27] V.A. Marple, K. Willeke, *Atmos. Environ.* 1967 (10) (1976) 891–896, [http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981\(76\)90144-X](http://dx.doi.org/10.1016/0004-6981(76)90144-X).
- [28] M. Marjamäki, J. Keskinen, D.-R. Chen, D.Y.H. Pui, *J. Aerosol Sci.* 31 (2000) 249–261, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502\(99\)00052-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(99)00052-X).
- [29] D. Boulaud, P. Gerasimo, G. Martin, L. Martinot, A. Nounreddine, J.C. Sens, *Radio-protection* 38 (2003) 493–508, <http://dx.doi.org/10.1051/radiopro:2003015>.
- [30] A.H. de Boer, D. Gjaltema, P. Hagedoorn, H.W. Frijlink, *Int. J. Pharm.* 249 (2002) 219–231, [http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00526-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00526-4).
- [31] V.A. Marple, B.Y.H. Liu, *J. Colloid Interface Sci.* 53 (1975) 31–34, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90031-4](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(75)90031-4).
- [32] A. Robache, F. Mathé, J.C. Galloo, R. Guillermo, *Analyst* 125 (2000) 1855–1859, <http://dx.doi.org/10.1039/B003048L>.
- [33] C. Liaud, M. Millet, V. Tschamber, G. Trouvé, S. Le Calvé Development of a 3-stages cascade impactor sampling method to measure particle-bound PAHs in indoor air: Application to different indoor environments, in: Proceedings from 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, July 7–12, 2014, Hong-Kong.
- [34] J. He, R. Balasubramanian, *Anal. Lett.* 42 (2009) 1603–1619, <http://dx.doi.org/10.1080/00032710902993886>.
- [35] S. Percot, V. Ruban, P. Rounsard, D. Maro, M. Millet, *Atmos. Environ.* 74 (2013) 338–345, <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.056>.
- [36] P. Popp, P. Keil, M. Möder, A. Paschke, U. Thuss, *J. Chromatogr. A* 774 (1997) 203–211, [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)00337-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(97)00337-3).
- [37] L.D. Gratz, S.T. Bagley, D.G. Leddy, J.H. Johnson, C. Chiu, P. Stommel, *J. Hazard. Mater.* 74 (2000) 37–46.
- [38] J.M. Delgado-Saborit, N. Aquilina, S. Baker, S. Harrad, C. Meddings, R. M. Harrison, *Anal. Methods* 2 (2010) 231–242, <http://dx.doi.org/10.1039/B9AY00157C>.
- [39] S. Masala, T. Ahmed, C. Bergvall, R. Westerholm, *Anal. Bioanal. Chem.* 401 (2011) 3305–3315, <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5446-9>.
- [40] J. Cristale, F.S. Silva, G.J. Zocolo, M.R.R. Marchi, *Environ. Pollut.* 169 (2012) 210–216, <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.045>.
- [41] Morville, O. Delhomme, M. Millet, *Atmos. Pollut. Res.* 2 (2011) 366–373.
- [42] U.S. Department of Health and Human Services, Food and Drug Administration, Guidance for Industry Bioanalytical Method Validation, 2001.
- [43] L. Zhu, J. Wang, *Chemosphere* 50 (2003) 611–618, [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00668-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00668-9).
- [44] Y. Liu, L. Zhu, X. Shen, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 840–844, <http://dx.doi.org/10.1021/es001354t>.
- [45] Y.Y. Naumova, J.H. Offenberger, S.J. Eisenreich, Q. Meng, A. Polidori, B.J. Turpin, et al., *Atmos. Environ.* 37 (2003) 703–719, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00820-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00820-8).
- [46] Y.Y. Naumova, S.J. Eisenreich, B.J. Turpin, C.P. Weisel, M.T. Morandi, S. D. Colome, et al., *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2552–2559, <http://dx.doi.org/10.1021/es015727h>.
- [47] C.-S. Li, Y.-S. Ro, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 611–620, [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00171-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00171-5).
- [48] Y.-H. Kim, K.-H. Kim, *Anal. Chem.* 84 (2012) 8284–8293, <http://dx.doi.org/10.1021/ac301792x>.
- [49] J.M. Delgado-Saborit, N.J. Aquilina, C. Meddings, S. Baker, S. Vardoulakis, R. M. Harrison, *Environ. Sci. Technol.* 43 (2009) 4582–4588, <http://dx.doi.org/10.1021/es9005042>.

Supplementary Information

Calibration curves obtained in HPLC-FL for individual PAHs with chemical structure between 2 and 4 rings. Acenaphthylene calibration curve is derived from UV detection. Calibration parameters represented are calibration curve equation, Limit Of Detection (LOD) and Limit Of Quantification (LOQ). The bottom right plot is a zoom of calibration curve for concentrations in the range 0-2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ and in the range 0-1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PAH with high fluorescence response.



Calibration curve obtained in HPLC-FL for individual PAHs with chemical structure between 4 and 6 rings which are mainly present in particular phase. Calibration parameters represented are calibration curve equation, Limit Of Detection (LOD) and Limit Of Quantification (LOQ). The bottom right plot is a zoom of calibration curve for concentrations in the range 0-2.5 $\mu\text{g L}^{-1}$ and in the range 0-1.2 $\mu\text{g L}^{-1}$ for PAH with high fluorescence response.



II.2.8. Conclusion

Une méthode de prélèvement des 16 HAPs adsorbés sur les particules a été mise au point. Cette dernière utilise un impacteur à cascade à 3 étages et permet de séparer les particules selon 3 diamètres aérodynamique de la manière suivante : $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m} < D_{ae} < 2,5 \mu\text{m}$; $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$

Une fois les particules impactées sur des filtres en fibre de verre, les HAPs adsorbés sont extraits par ASE et deux étapes de concentrations de l'échantillon permettent d'obtenir un volume final de 100-150 μL . Afin de quantifier ces molécules, une méthode analytique de 30 min basée sur une séparation en HPLC couplée à la détection par fluorescence et la détection UV a été mise au point. La combinaison du protocole analytique et la sensibilité de la technique analytique employée permet d'atteindre des limites de détection suffisamment basses pour détecter des quantités en HAPs de l'ordre du picogramme.

Etant donné les faibles seuils de concentrations en HAPs en air intérieur, le volume de prélèvement minimal a été estimé en se basant sur les concentrations de ces molécules en air intérieur reportées dans une étude européenne. Finalement, un volume de 10 à 20 m^3 semble être suffisant pour pouvoir quantifier convenablement ces molécules en air intérieur.

Afin de valider l'ensemble de cette méthode analytique, le chapitre III présente les résultats qui ont été obtenus suite à des prélèvements effectués dans 8 environnements intérieurs alsaciens.

Cette méthodologie a ensuite été appliquée lors de toute la durée de la campagne du projet MERMAID simultanément dans l'air intérieur et extérieur afin de déterminer d'une part les variations temporelles des concentrations en HAPs et d'autre part, de discriminer potentiellement l'origine des différents HAPs.

REFERENCES

- [1] 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>.
- [2] 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.
- [3] All about Nafion, PermaPure LLC. (2013). <http://www.permapure.com/support/all-about-nafion-and-faq/> (accessed July 22, 2014).
- [4] 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.
- [5] E. Woolfenden, Minimising potential discrimination during calibration of thermal desorption methods with liquid injection, *The Diffusive Monitor*. (2006).
- [6] C. Liaud, N.T. Nguyen, R. Nasreddine, S. Le Calvé, Experimental performances study of a transportable GC-PID and two thermo-desorption based methods coupled to FID and MS detection to assess BTEX exposure at sub-ppb level in air, *Talanta*. 127 (2014) 33–42. doi:10.1016/j.talanta.2014.04.001.
- [7] C. Liaud, S. Chouvenec, S. Le Calvé, Determination of Volatile Organic Compounds in air by coupling on-line and multisorbent adsorption followed by thermal desorption GC-dual FID analysis, *Soumis Dans Journal of Chromatography A*. (2014).
- [8] WHO (World Health Organization), Copenhagen: World Health Organisation, Regional Office for Europe, Euro Reports and Studies No.111, Indoor air quality: organic pollutants, (1989). http://www.inive.org/medias/ECA/ECA_Report19.pdf.
- [9] 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.
- [10] G. Demirel, Ö. Özden, T. Döğeroğlu, E.O. Gaga, Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment, *Science of The Total Environment*. 473–474 (2014) 537–548. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.034.
- [11] C.W. Sweet, S.J. Vermette, Toxic volatile organic compounds in urban air in Illinois, *Environmental Science & Technology*. 26 (1992) 165–173. doi:10.1021/es00025a020.
- [12] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, *Atmospheric Environment*. 37 (2003) 73–82. doi:10.1016/S1352-2310(02)00724-0.
- [13] L.A. Wallace, Human exposure to environmental pollutants: a decade of experience, *Clinical & Experimental Allergy*. 25 (1995) 4–9. doi:10.1111/j.1365-2222.1995.tb00996.x.

-
- [14] M. Rehwagen, U. Schlink, O. Herbarth, Seasonal cycle of VOCs in apartments, *Indoor Air*. 13 (2003) 283–291.
- [15] P. Bruno, M. Caselli, G. de Gennaro, L. de Gennaro, M. Tutino, High spatial resolution monitoring of benzene and toluene in the Urban Area of Taranto (Italy), *Journal of Atmospheric Chemistry*. 54 (2006) 177–187. doi:10.1007/s10874-006-9030-1.
- [16] H. Guo, K.L. So, C1–C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment, *Atmospheric Environment*. (2007) 1456–1472. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.10.011.
- [17] WHO, Regional Office for Europe, Benzene. In: *Air Quality Guidelines for Europe* (2nd ed.). Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe, (2000).
- [18] B.C. Singer, B.K. Coleman, H. Destailats, A.T. Hodgson, M.M. Lunden, C.J. Weschler, et al., Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone, *Atmospheric Environment*. 40 (2006) 6696–6710. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.005.
- [19] B.C. Singer, H. Destailats, A.T. Hodgson, W.W. Nazaroff, Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids, *Indoor Air*. 16 (2006) 179–191. doi:10.1111/j.1600-0668.2005.00414.x.
- [20] A.W. Nørgaard, J.D. Kudal, V. Kofoed-Sørensen, I.K. Koponen, P. Wolkoff, Ozone-initiated VOC and particle emissions from a cleaning agent and an air freshener: Risk assessment of acute airway effects, *Environment International*. 68 (2014) 209–218.
- [21] J. Hollender, F. Sandner, M. Möller, W. Dott, Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection, *Journal of Chromatography A*. 962 (2002) 175–181.
- [22] 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).
- [23] C. Marlet, G. Lognay, Development and validation by accuracy profile of a method for the analysis of monoterpenes in indoor air by active sampling and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Talanta*. 82 (2010) 1230–1239.
- [24] H. Destailats, R.L. Maddalena, B.C. Singer, A.T. Hodgson, T.E. McKone, Indoor pollutants emitted by office equipment: A review of reported data and information needs, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 1371–1388. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.080.
- [25] S. Kirchner, M. Derbez, C. Duboudin, P. Elias, A. Gregoire, J.P. Lucas, et al., Indoor air quality in French dwellings, in: *Proceeding, Copenhagen, Denmark, 2008*. <http://hal-cstb.archives-ouvertes.fr/docs/00/68/85/56/PDF/Kirchner-OQAI-574.pdf>.
- [26] C. Billionnet, E. Gay, S. Kirchner, B. Leynaert, I. Annesi-Maesano, Quantitative assessments of indoor air pollution and respiratory health in a population-based sample of French dwellings, *Environmental Research*. 111 (2011) 425–434. doi:10.1016/j.envres.2011.02.008.
- [27] M. Bentayeb, C. Billionnet, N. Baiz, M. Derbez, S. Kirchner, I. Annesi-Maesano, Higher prevalence of breathlessness in elderly exposed to indoor aldehydes and VOCs in a representative sample of French dwellings, *Respiratory Medicine*. 107 (2013) 1598–1607. doi:10.1016/j.rmed.2013.07.015.
-

- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] V. Simon, M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck, J.P. Della Massa, The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels, *The Science of the Total Environment*. 334-335 (2004) 177–183. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.04.065.
- [31] E. Rodolfo Sosa, A. Humberto Bravo, A. Violeta Mugica, A. Pablo Sanchez, L. Emma Bueno, S. Krupa, Levels and source apportionment of volatile organic compounds in southwestern area of Mexico City, *Environmental Pollution*. 157 (2009) 1038–1044.
- [32] 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>.
- [33] 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.
- [34] G.B Lockwood, Techniques for gas chromatography of volatile terpenoids from a range of matrices, *Journal of Chromatography A*. 936 (2001) 23–31. doi:10.1016/S0021-9673(01)01151-7.
- [35] J. Roukos, V. Riffault, N. Locoge, H. Plaisance, VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations, *Environmental Pollution*. 157 (2009) 3001–3009. doi:10.1016/j.envpol.2009.05.059.
- [36] J. Volden, Y. Thomassen, T. Greibrokk, S. Thorud, P. Molander, Stability of workroom air volatile organic compounds on solid adsorbents for thermal desorption gas chromatography, *Analytica Chimica Acta*. 530 (2005) 263–271. doi:10.1016/j.aca.2004.09.019.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] M.A. Parra, D. Elustondo, R. Bermejo, J.M. Santamaría, Quantification of indoor and outdoor volatile organic compounds (VOCs) in pubs and cafés in Pamplona, Spain, *Atmospheric Environment*. 42 (2008) 6647–6654. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.04.026.
- [40] 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.

- [41] M. Sarkhosh, A.H. Mahvi, M.R. Zare, Y. Fakhri, H.R. Shamsolahi, Indoor contaminants from Hardcopy Devices: Characteristics of VOCs in photocopy centers, *Atmospheric Environment*. 63 (2012) 307–312. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.09.058.
- [42] N. Locoge, T. Leonardis, S. Crunaire, Rapport préparatoire au guide Méthodologique pour la Surveillance du Benzène dans l'air ambiant, 2013.
- [43] C. Liaud, M. Millet, S. Le Calvé, An analytical method coupling Accelerated solvent Extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of Particle-bound PAHs in Indoor Air sampled with a 3-stages Cascade Impactor, *Talanta*. 131 (2015).
- [44] V.A. Marple, B.Y.H. Liu, K.T. Whitby, Fluid mechanics of the laminar flow aerosol impactor, *Journal of Aerosol Science*. 5 (1974) 1–16. doi:10.1016/0021-8502(74)90002-0.
- [45] V.A. Marple, K. Willeke, Impactor design, *Atmospheric Environment* (1967). 10 (1976) 891–896. doi:10.1016/0004-6981(76)90144-X.
- [46] D. Boulaud, P. Gérasimo, G. Martin, L. Martinot, A. Nourreddine, J.C. Sens, Évaluation du facteur de mise en suspension de contamination dans les installations nucléaires, *Radioprotection*. 38 (2003) 493–508. doi:10.1051/radiopro:2003015.
- [47] A.H. de Boer, D. Gjaltema, P. Hagedoorn, H.W. Frijlink, Characterization of inhalation aerosols: a critical evaluation of cascade impactor analysis and laser diffraction technique, *International Journal of Pharmaceutics*. 249 (2002) 219–231. doi:10.1016/S0378-5173(02)00526-4.
- [48] K. Willeke, J.J. Mcfeters, The influence of flow entry and collecting surface on the impaction efficiency of inertial impactors, *Journal of Colloid and Interface Science*. 53 (1975) 121–127. doi:10.1016/0021-9797(75)90042-9.
- [49] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards, *Environment International*. 37 (2011) 383–392. doi:10.1016/j.envint.2010.10.011.

CHAPITRE III :

**Caractérisation des HAPs
liés aux particules dans 8
environnements intérieurs
alsaciens**

III.1. Contexte de l'étude

Cette étude, qui a fait l'objet d'une publication actuellement acceptée dans le journal *Environmental Pollution* en 2014, a été réalisée dans le but de valider la méthode décrite au chapitre II dans la *Partie II.B : Echantillonnage et analyses des HAPs adsorbés sur les particules*. A titre de rappel, cette méthode consiste tout d'abord à prélever des particules de l'air au moyen de filtres placés sur les plateaux de collection d'un impacteur à cascade à 3 étages. Ces filtres subissent ensuite une extraction accélérée par solvant afin de transférer quantitativement les HAPs adsorbés sur les particules de l'air ; les extraits sont finalement concentrés avant leur analyse en HPLC-FL-UV. Compte tenu de l'erreur occasionnée lors du prélèvement évaluée à 20 %, les erreurs sur les concentrations finales varient entre 22 et 31 % selon les HAPs.

A l'appui des valeurs de concentrations en HAPs rapportées par un certain nombre d'études effectuées en air intérieur en Europe, le prélèvement d'un volume d'air de l'ordre de 10-20 m³, correspondant à une durée de prélèvement sur 2 jours consécutifs en opérant avec le débit d'échantillonnage imposé de 0,5 m³.h⁻¹, devrait suffire pour quantifier ces molécules avec la méthode développée. Cette méthode a donc été appliquée à l'étude de 8 environnements intérieurs à Strasbourg, en France, lors d'une courte campagne de mesure qui s'est étendue du 1^{er} Octobre au 4 Novembre 2013. Le schéma illustrant l'ensemble du travail présenté dans ce chapitre est rapporté en Figure III- 1.

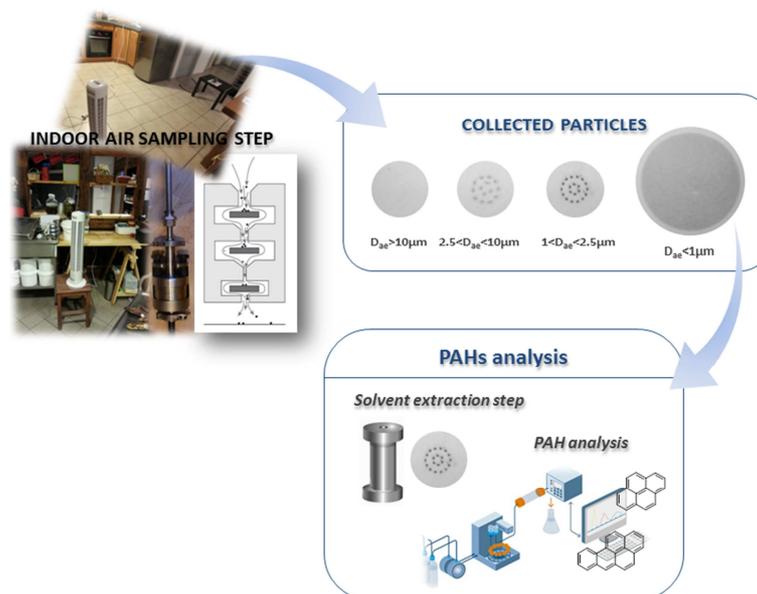


Figure III- 1 Schéma récapitulatif de l'étude (« Graphical abstract », *Environment Pollution*, 2014[1])

Les 8 lieux d'études ont été choisis de manière à observer des concentrations variables en HAPs permettant ainsi de vérifier le domaine d'applicabilité de la méthode. Afin d'assurer un prélèvement nous permettant d'obtenir des HAPs dans des concentrations supérieures aux valeurs des limites de quantification, la durée de prélèvement a été fixée de 2 à 4 jours. La majeure partie des

bâtiments choisis sont des logements de particuliers (appartements ou maisons). Seuls deux prélèvements ont été effectués dans des Etablissements Recevant du Public (ERP) avec notamment un restaurant, où le prélèvement a eu lieu dans la cuisine, et une école. Les choix de ces bâtiments se répartissent de la manière suivante et sont situés sur un plan en Figure III- 2:

- 4 sites ruraux dans un rayon de 25 km autour de Strasbourg, dont l'école,
- 2 sites en périphérie du centre-ville (environ 5 km) dont le restaurant,
- 2 sites à proximité du centre de Strasbourg,

Dans l'optique de la campagne MERMAID, l'idée était également de caractériser les seuils de concentrations en HAPs pouvant intervenir en air intérieur dans les bâtiments énergétiquement performants. Ainsi, l'école classée bâtiment à énergie positive (BEP), et candidate de la liste de présélection du projet MERMAID, a donné son accord pour recevoir l'impacteur à cascade durant les congés scolaires de la Toussaint. La ventilation a été programmée de manière à ce qu'un fonctionnement ordinaire soit opéré durant le prélèvement. A titre d'information, l'école maternelle et primaire alsacienne (site Rural 4) est un nouveau bâtiment où un accent particulier a été mis sur la qualité de l'air intérieur lors de sa conception en choisissant des matériaux à très faible teneur en COVs et en formaldéhyde.

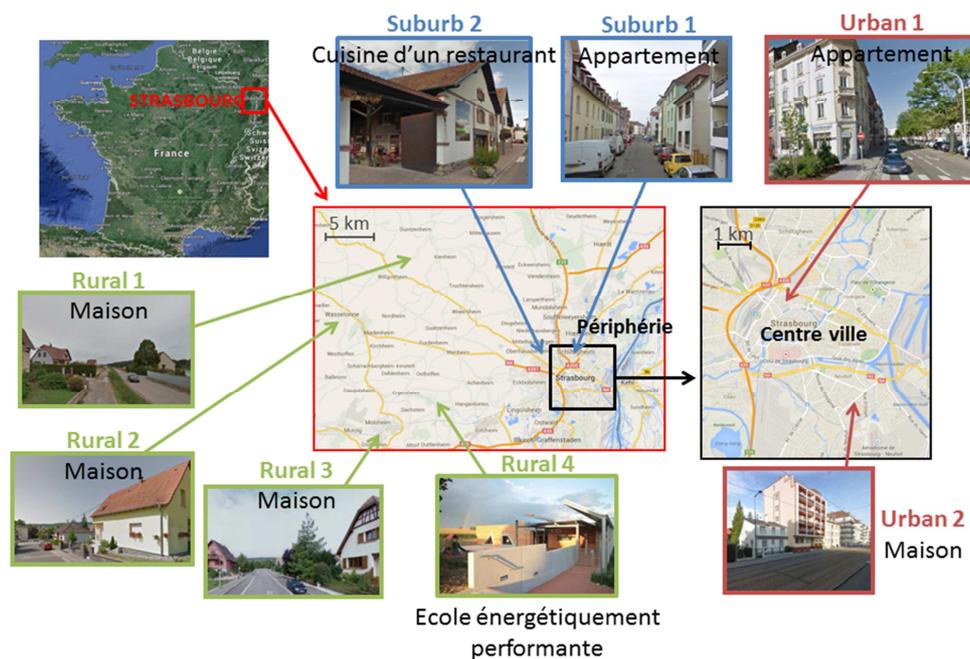


Figure III- 2 Présentation des 8 lieux d'étude

Dans sa partie résultats, ce travail a fait l'objet d'une comparaison importante avec les concentrations en HAPs retrouvées dans différents environnements intérieurs en Europe. En complément, le risque de cancers pouvant être induits par une exposition aux HAPs a été évalué par la détermination de l'équivalent Benzo[a]pyrène, où cette molécule marqueur de cancérogénicité est considérée comme un indicateur du mélange des HAPs dans l'air.

III.2. Principaux résultats obtenus

Concentrations en particules :

Des concentrations en particules relativement faibles ont été mesurées dans ces 8 environnements allant de $7,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'école à énergie positive jusqu'à $19,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la cuisine du restaurant. Ces valeurs étant toutefois en accord avec celles retrouvées dans de nombreux environnements intérieurs [2–6]. La majeure partie des sites ont permis d'observer que les particules fines (PM_1) représentaient la part la plus importante des particules prélevées, à savoir entre 67 et 100 % en masse. D'ailleurs, l'école à énergie positive est le seul site où les PM_1 représentent 100 % en masse des particules ; ce qui révèle l'efficacité de son système de filtration particulaire.

En revanche, si les masses collectées sur le filtre ultime étaient quantifiables au regard de l'incertitude de la microbalance utilisée, il a été difficile voire parfois impossible de déterminer avec précisions les quantités de particules impactées sur les plateaux supérieurs ($D_{ae} > 10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} > D_{ae} > 2,5 \mu\text{m}$ et $2,5 \mu\text{m} > D_{ae} > 1 \mu\text{m}$). En effet, malgré la présence de particules discernables à l'œil nu sur les filtres, l'incertitude de la balance ne permet pas de donner une valeur de masse précise pour ces plateaux, nous conduisant ainsi à présenter des valeurs de concentrations en $\text{PM}_{2,5}$ et en PM_{10} avec une incertitude relativement importante.

Concentrations en HAPs individuels en fonction de la taille des particules :

A partir des données obtenues pour chaque classe de diamètre aérodynamique, les concentrations correspondantes dans les PM_{10} , $\text{PM}_{2,5}$ et PM_1 ont été déterminées pour chaque HAP, pris individuellement. Toutefois, il est essentiel de rappeler que l'efficacité de collection de l'impacteur à cascade est de 50 % sur chaque plateau. Les concentrations en HAPs déterminées pour les classes de diamètre aérodynamique donnent donc de bonnes approximations de la distribution de ces molécules. Mis à part le naphthalène, l'acénaphthène et l'acénaphthylène détectés de manière ponctuelle selon les sites, les 13 autres HAPs ont été détectés sur la totalité des lieux. Les valeurs restant cependant très faibles, de l'ordre du $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$. Concernant le B[a]P, classé cancérigène du groupe 1, ses concentrations sont également très faibles et en accord avec les valeurs relevées en air intérieur dans d'autres études [3,4,7–9]. Elles varient respectivement entre 19 et 216pg m^{-3} pour les sites Rural 4 et Rural 3.

Afin de montrer que la majeure partie des HAPs à haut poids moléculaire était préférentiellement liée aux particules les plus fines, les HAPs ont été classés en fonction de leur nombre de noyaux aromatiques et, pour un nombre de cycles donné, la proportion de HAPs liés aux particules les plus fines (PM_1) a été déterminée de la manière suivante :

Pour un nombre de cycles x donné :

$$\% \text{HAPS}_{PM_1} = \frac{\text{HAPS}_{PM_1}^{x_{cycles}}}{\text{HAPS}_{PM_{10}}^{x_{cycles}} + \text{HAPS}_{D_{ae} > 10\mu m}^{x_{cycles}}} \times 100 \quad (\text{III-1})$$

Il est ainsi mis en valeur dans ce travail que 93 % des HAPs à 5 cycles aromatiques et 94 % des HAPs à 6 cycles aromatiques sont liés aux particules les plus fines, ce qui confirme l'affinité forte des HAPs à haut poids moléculaire pour les PM_1 .

Evaluation du risque pour la santé par le calcul de l'équivalent B[a]P :

Afin d'évaluer le risque de cancérogénicité dans les 8 sites de prélèvement dû à l'exposition aux HAPs, un indicateur a été déterminé : l'équivalent B[a]P. Il se base sur le produit de la concentration d'un HAP par son facteur d'équivalence toxique (TEF). Ce TEF, évalué pour chaque HAP, estime le potentiel cancérigène d'un HAP donné par rapport à celui du B[a]P. Les valeurs de TEF utilisées pour ce calcul sont celles établies par Nisbet et LaGoy (1992) dans leur version modifiée par Malcolm et Dobson (1994) car ce sont les plus communément employées dans les études. Ces valeurs figurent dans le Tableau III- 1 ci-dessous.

Tableau III- 1 Valeurs des facteurs d'Equivalence Toxique [10,11]

Nombre de noyaux aromatique	HAPs	Valeur de TEF
2	NAP	0.001
	ACY	0.001
	ACE	0.001
3	FLU	0.001
	PHE	0.001
	ANT	0.01
4	FLN	0.001
	PYR	0.001
	B[a]A	0.1
	CHR	0.01
5	B[b]F	0.100
	B[k]F	0.100
	B[a]P	1
6	DB[a.h]Ant	1
	B[g,h,i]P	0.01
	IND	0.1

Ainsi, l'équivalent B[a]P, BaP_{eq} se détermine selon la formule ci-dessous :

$$BaP_{eq} = \sum_{i=1}^{16} [PAH]_i \times TEF_i \quad (III-2)$$

avec i , indice donné pour l'un des 16 HAPs listés par l'US-EPA.

Cette formule se base sur les 2 hypothèses suivantes : 1) Les effets d'un HAP sur l'homme sont identiques à ceux causés sur l'animal, 2) L'additivité de l'effet des HAPs. La somme des effets individuels est ainsi représentative des effets dû à l'exposition à un mélange de HAPs.

Les valeurs de BaP_{eq} déterminées pour les 8 sites sont toutes largement inférieures à la réglementation relative à la directive européenne fixant la concentration en B[a]P en air extérieur à 1 ng.m^{-3} sur une moyenne annuelle. En outre, la valeur BaP_{eq} de $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$ retrouvée dans l'école à énergie positive est bien inférieure aux valeurs déterminées dans plusieurs écoles en Lituanie [12] montrant la faible contamination de ce bâtiment qui a fait l'objet d'une éco-conception particulièrement poussée.

III.3. Article 4 accepté dans la revue *Environmental Pollution*

Environmental Pollution 195 (2014) 64–72



Contents lists available at ScienceDirect

Environmental Pollution

journal homepage: www.elsevier.com/locate/envpol

Particle-bound PAHs quantification using a 3-stages cascade impactor in French indoor environments

Céline Liaud^a, Thierry Dintzer^a, Valérie Tschamber^b, Gwénaëlle Trouve^b, Stéphane Le Calvé^{a, c, *}^a Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES, UMR 7515), CNRS – Université de Strasbourg, Strasbourg, France^b Laboratoire de Gestion des Risques et Environnement (GRE), Université de Haute Alsace, Mulhouse, France^c In'Air Solutions, 1 rue Blessig, 67000 Strasbourg, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 June 2014

Received in revised form

2 August 2014

Accepted 7 August 2014

Available online

Keywords:

PAHs

Cascade impactor

Particles

Indoor air quality

HPLC-fluorescence

ABSTRACT

Cascade Impactor is a powerful sampling method to collect airborne particles as a function of their size. The 3-stages Cascade Impactor used in this study allowed to sample simultaneously particles with aerodynamic diameter $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m} < D_{ae} < 10 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m} < D_{ae} < 2.5 \mu\text{m}$ and $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$. Once collected individual concentrations of the 16 US-EPA priority Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) bound to particles were quantified for 8 different indoor environments located in Strasbourg area in France. All the heavy PAHs owning between 4 and 6 aromatic rings were detected in all of the 8 sampling sites. The total PAHs concentration varied from 0.44 to 2.09 ng m^{-3} for a low-energy building school and a smoking apartment, respectively. Results revealed also that high molecular weight PAHs were mainly associated to the finest particles. Our data are consistent with those measured elsewhere in European indoor environments.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Indoor air quality has become a public health issue with well-established consequences. It's a very challenging subject because of the diversity of indoor pollutants. The insufficiency of air renewal, the abundance of primary emissions and both homogeneous and heterogeneous physico-chemical processes occurring in indoor environments explain the observed high concentrations (Forester and Wells, 2009; Weschler and Shields, 1997). Thus it is essential to determine the concentrations levels of the target species and the associated risks for health because it is known that people typically spend between 80 and 90% of their time indoor.

Among the organic pollutants, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) are compounds of increasing concern because they are broadly present in air. The American Environmental Protection Agency (US-EPA) has listed 16 of the most hazardous. One of the most famous is the Benzo[a]Pyrene (B[a]P) due to its carcinogenic properties so that it has been classified in group 1 by the International Agency for Research on Cancer (IARC). It is therefore often used as an appropriate marker of all the PAHs. Besides, the

European ambient air legislation (directive n°2004/107/CE) targets this PAH and recommends an annual maximum outdoor guideline value of 1 ng m^{-3} .

Indoors, PAHs are found among several matrixes such as gas phase, airborne particles, exposed surfaces or settled dust (Weschler and Nazaroff, 2010). Indoor sources of PAHs include residential heating systems, cooking (Zhu and Wang, 2003) and other activities as tobacco smoking (Castro et al., 2011; Fromme et al., 2004; Pey et al., 2013; Slezakova et al., 2009), incense or candle burning (Orecchio, 2011), etc. Infiltration of outdoor air indoors through ventilation systems is also a non-negligible source of indoor PAHs (Fromme et al., 2004).

Various studies performed worldwide reported particle-bound PAHs concentrations values in the range of pg m^{-3} – ng m^{-3} . PAHs concentrations are significantly influenced by smoking (Castro et al., 2011; Chuang et al., 1991; Pey et al., 2013; Slezakova et al., 2009), by car traffic or industrial emissions (Fischer et al., 2000; Li et al., 2005; Naumova et al., 2003), by cooking (Masih et al., 2010; Zhu and Wang, 2003) or by the effect of the heating and non heating season, i.e. winter and summer (Jung et al., 2010; Ohura et al., 2004) (see Table S1 in supplementary data). One European study simultaneously reported PAHs values for several of these indoor environments with homes, offices, restaurants, pubs, museum and libraries (Delgado-Saborit et al., 2009). More

* Corresponding author.

E-mail address: slecalve@unistra.fr (S. Le Calvé).

recently, the particles and PAHs levels in schools are of great concern (Krugly et al., 2014). Additionally, several of these studies also measure outdoor PAHs concentrations because infiltration of outdoor air is one of the main vectors of indoor particles and therefore a source of PAHs (Delgado-Saborit et al., 2009; Dubowsky et al., 1999; Fromme et al., 2004; Krugly et al., 2014; Masih et al., 2010; Sangiorgi et al., 2013). For instance, Sangiorgi et al. have shown that indoor-to-outdoor concentration ratios (I/O) of PAHs were below 1 with values in the range 0.31–0.78 during the cold season and 0.73–0.98 during the warm season (Sangiorgi et al., 2013, see their table SM5).

While numerous studies focused on bigger size particles (PM₁₀, PM_{2.5}) (Fischer et al., 2000; Fromme et al., 2004, 1998; Jung et al., 2010; Slezakova et al., 2009) or on particulate matter with no size fractionation (Cristale et al., 2012; Delgado-Saborit et al., 2009; Masih et al., 2010), a few studies have focused on lower size particles, i.e. PM₁ who can penetrate into the respiratory system and especially the alveolar part (Lin et al., 2013; Sangiorgi et al., 2013).

The main objective of this study was first to investigate indoor levels of particle-bound PAHs using the 3-stages cascade impactor air sampling coupled to an analytical method developed in a previous study (Liaud et al., 2014) and then to quantify the PAHs partitioning between the several size fractions, i.e. PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀. For this, particles were collected in 8 different indoor environments in Strasbourg in France. In addition, the carcinogenic risk due to PAHs exposure in the investigated indoor environments was evaluated by using the B[a]P equivalent.

2. Materials and methods

2.1. Sampling locations

The sampling campaigns were conducted from the 1st October to 4th November, 2013 in 8 different indoor environments around Strasbourg in France. The indoor environments were located at the city centre, in the suburbs of Strasbourg and in several rural places. Each sampling site was chosen with the aim to obtain data from various indoor environments. The characteristics of sampling locations are presented in Table 1. Four indoor locations (sites Rural 1, Rural 2, Rural 3 and Rural 4) were situated in rural zones (approx. 25 km far from Strasbourg). Three of these sites (sites Rural 1, Rural 2, Rural 3) were private housing and one possessed a fireplace as heating system (site Rural 2). However, the sampling room chosen in site Rural 2 was not in the living room where was the fireplace, because of the noise induced by the pump. Site Rural 4 was a newly built school classified as low energy building. This school was constructed with good air quality concern. The four other locations were situated in or near from the city of Strasbourg (276 400 inhabitants, 78 km²). Site Suburb 1 was situated in the suburbs (3 km from the city centre) near from a motorway. Site Suburb 2 was the kitchen of a restaurant which used electric stove for cooking. Site Urban 1 was a family house located near from the city centre of

Strasbourg with high-traffic density and close to tramway lines. The last site (site Urban 2) was a private apartment located in the city centre, near a highway exhibiting an intensive traffic; moreover the owner of the apartment was a smoker. The ambient temperature ranged between 20 and 24 °C and the relative humidity varied in the range 40–60%.

2.2. Indoor particles sampling

Single measurements were performed with a commercial manual 3-stages size fractionating cascade impactor from DEKATI (Impactor PM-10/PM-2.5/PM-1). Collected fractions corresponded to particles with aerodynamic diameter (D_{ae}) in the ranges $D_{ae} > 10 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m} > D_{ae} > 2.5 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m} > D_{ae} > 1 \mu\text{m}$ and a backup filter which allowed the collection of particles with $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$. DEKATI PM-10 impactor operation is based on inertial classification and gravimetric analysis of the aerosol particles. This device classifies particles according to their aerodynamic diameter for 50% of efficiency (D50%) for each stage, explaining why bigger particles can be present in theoretical smaller fractions. D50% is given by the manufacturer with 2.8% of accuracy for each impaction stage.

Samples were collected onto glass microfiber filter (GFF) (Whatmann, Ø 47 mm) and sizes were adapted to the calibrated collection plates (Ø 25 mm). The chemical analyses were performed on particles impacted on filters during 2–4 days. The sampling flow rate was set to 0.5 m³ h⁻¹ allowing a total sampling air volume of 25–50 m³. Sampling details are presented in Table 1.

Particulate matter (PM) masses were measured gravimetrically by subtracting the initial mean mass of the blank filter from the final mean mass of the same filter after sampling. The difference was then divided by the total air volume that passed through the filter to obtain mass concentration. Each filter was weighed 3 times and the mean result was then used for further calculations. The accuracy of the microbalance was 10 µg. After sampling filters were weighed to avoid any loss of PAHs compounds and then stored in Petri dishes covered with aluminium foil, and kept in refrigerator (4 °C) until they were further analysed (maximum 3 days after sampling).

2.3. Chemical analysis

The extraction, analysis and Limits Of Detection (LOD) and Quantification (LOQ) of individual PAHs are described in detail elsewhere (Liaud et al., 2014) and are summarized in supplementary data (Table S3). Briefly, the particulate matter impacted on GFF (32 samples: 4 filters for each of the 8 sampling locations) was extracted with approximately 70 mL of acetonitrile (ACN) by means of an Accelerated Solvent Extractor. The extracts were then carefully filtered through a PVDF filter (0.45 µm) and reduced to 1 mL using a rotary evaporator (Büchi) at 45 °C and 220 mbar. A gentle stream of nitrogen was finally used to concentrate the extracts in the range 100–150 µL where the exact volume was determined by weighing. Extracts were analysed using a High Performance Liquid Chromatography equipped with a Diode Array Detector and a Fluorescence detector (Thermo Fisher Scientific). Limits Of Quantification were in the range 0.05–0.47 µg L⁻¹ corresponding to 0.75–7.05 pg m⁻³ for 20 m³ of pumped air. Average filter blanks (n = 5) were subtracted to the PAHs masses obtained for field measurements.

3. Results & discussion

The results obtained in this study are presented below and are compared with those focussing on PAHs measurements and

Table 1 Characteristics of the investigated 8 indoor environments around Strasbourg and sampling procedure.

	Urban		Suburban		Rural			
	Urban 1	Urban 2	Suburb 1	Suburb 2	Rural 1	Rural 2	Rural 3	Rural 4
Location	Urban area	Urban area	Suburb	Suburb	Rural	Rural	Rural	Rural
Particularity of the sampling site	Proximity of the tramway	City centre	Proximity of the motorway	One cooking activity	Proximity from 2 farms	Small town	Small town	Low energy building
Type of indoor site	Private house	Private apartment	Private apartment	Restaurant	Private house	Private house	Private house	School
Indoor sampling location	Open entrance	Unoccupied bedroom closed	Open bedroom	Open Kitchen	Living room	Closed bedroom	Living room	Classroom
Ventilation type	Natural	Natural	Natural	Natural	CMVR ^a	Natural	CMV ^b	Double flow CMV ^b
Heating system during sampling period	Floor heating (gas)	Gas	Gas	Electric stove	–	wood burning fireplace	Floor heating (Gas)	–
Presence of smokers	No	Yes	No	No	No	No	No	No
Vehicle traffic intensity	High	Very high	Medium	Medium	Low	Low	Low	Low
Height (approximate) of the sampling inlet	1 m	10 cm	10 cm	1 m	50 cm	50 cm	10 cm	10 cm
Sampling period (days)	3.0	2.9	2.0	2.6	4.2	2.4	3.5	4.0

^a Controlled Mechanical Ventilation system set to Relative Humidity (RH).

^b Controlled Mechanical Ventilation system.

reported in the literature. Towards the collection efficiency of cascade impactors, the size distributions for PM and PAHs might be taken with caution.

Faced with the multitude of data in the literature, our measurements are compared especially with those achieved in indoor air in Europe or alternatively with a few studies using a cascade impactor as sampling tools. Nevertheless, a few comparisons are performed with outdoor European measurements or with other indoor data collected in other continents (Asia, North America). The data used for comparison are summarized in the Table S1 of the supplementary data.

3.1. PM mass concentration

Fig. 1 shows the Particulate Matter mass concentrations measured in all the sampling sites. Indoor PM concentrations are interestingly very low with values varying from $7.5 \mu\text{g m}^{-3}$ for the school (Rural 4) to $19.6 \mu\text{g m}^{-3}$ for the kitchen of a restaurant (Suburb 2). Except for both Suburb 2 and Rural 4, the PM mass concentrations measured in rural sites were surprisingly in the same order than those found in suburb and urban sites. In all samples, the collected mass of the finest particles, i.e. $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$ (PM_{10}) ranges between 320 and $440 \mu\text{g}$. This is sufficient towards the accuracy of $10 \mu\text{g}$ of the balance and significantly larger than other bigger sizes (see Fig. 1 and Table 2) where the collected mass was much more limited causing large uncertainties on $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} concentrations.

Except for site Urban 1, other sites exhibit higher proportion of the finest particles with a minimum of 67% for site Rural 2 and a maximum of 100% for site Rural 4.

Our total particles concentrations are consistent with those previously found in European non-smoking homes and offices (in units of $\mu\text{g m}^{-3}$): 4.1–22.1 (PM_{10}) and 6.9–33.8 ($\text{PM}_{2.5}$) with average values equal to 12.1 and 18.1, respectively (Sangiorgi et al., 2013); 10.2–40 ($\text{PM}_{2.5}$) and 11.3–46.5 (PM_{10}) (Slezakova et al., 2009); 27–29 (Fromme et al., 2004); 4–78 ($\text{PM}_{2.5}$) and 9–87 (PM_{10}) (Fischer et al., 2000). Our reported values are also in agreement with those determined in the USA: average values of 16.6 and $17.8 \mu\text{g m}^{-3}$ for 262 homes for non-heating and heating seasons, respectively ($\text{PM}_{2.5}$) (Jung et al., 2010); average values of $13.4\text{--}17 \mu\text{g m}^{-3}$ ($\text{PM}_{2.5}$) in non-smoking residences (Naumova et al., 2002, 2003). In Asian countries, indoor values were very different depending on the country but globally higher than European or American particle level (in units of $\mu\text{g m}^{-3}$): 62.2 in PM_{10} and 36.2 in PM_{10} in Taiwan (Lin et al., 2013); in the range $82.1\text{--}171 \mu\text{g m}^{-3}$ in Guangzhou in China in $\text{PM}_{2.5}$ (Li et al., 2005).

In addition, our indoor values were globally lower than those from outdoor for both $\text{PM}_{2.5}$ and PM_{10} monitored in Strasbourg by

the air quality network ASPA which were about $21 \mu\text{g m}^{-3}$ ($1\text{--}36 \mu\text{g m}^{-3}$) and $43 \mu\text{g m}^{-3}$ ($3\text{--}102 \mu\text{g m}^{-3}$) for the same period, i.e. 1st October–5th November 2013.

The kitchen of the restaurant with an all-electric equipment at the site Suburb 2 presented the highest value ($19.6 \mu\text{g m}^{-3}$) with a huge quantity of fine particles since they represented 72% of the total mass concentration. This result is in accordance with the observations of Pey et al. (2013) who found that cooking activities in a cafeteria were a main particle source. In the smoker apartment located in the city centre of Strasbourg (site Urban 2), the total particles concentration of $11.1 \mu\text{g m}^{-3}$ was surprisingly relatively low and significantly lower than those found in other studies where values ranging from 37 to $452 \mu\text{g m}^{-3}$ for PM_{10} and from 34 to $440 \mu\text{g m}^{-3}$ in $\text{PM}_{2.5}$ (Slezakova et al., 2009) in a smoker's apartment or of $148.0 \mu\text{g m}^{-3}$ in a cafeteria before the ban on smoking (Pey et al., 2013). However, in our case, our sampling material was installed in an unoccupied bedroom to prevent the noise from the pump and not in the main smoking room, i.e. the living room, which probably leads to underestimate the real particles concentrations.

As shown in Fig. 1, the proportion of smaller particles, i.e. $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$, reaches up to 100% for the site Rural 4 which is the low-energy building school. A mechanical double flow ventilation system is indeed installed in this new school and is equipped with two types of filters according to the European standard EN 779:2012, i.e. with a filter class F7 for fresh air, efficient for fine particles ($\geq 1 \mu\text{m}$), and a filter class G4 for coarse particles ($\geq 10 \mu\text{m}$). G4 filters are adapted for both fresh air pre-filtration and extracted air filtration whereas class F7 filters are used for injected air. The absence of particles higher than $1 \mu\text{m}$ reveals the high effectiveness of the PM filtration system of the school. Consequently, the total PM was reduced to $7.5 \mu\text{g m}^{-3}$.

3.2. Total PAH concentrations

Table 2 reports the sum of total particulate PAHs concentrations determined in the 8 studied indoor environments. PAHs were detected in all of the 8 sampling sites with a total PAHs concentration varying from 0.44 to 2.09 ng m^{-3} (see also Table 2) for the low-energy building school (Rural 4) and the smoker's house (Urban 2), respectively. As observed for PM mass concentrations, the PAHs concentrations found in the rural sites were approximately in the same range than those measured in suburb and urban sites. The average values of total PAHs (range values in brackets) can be calculated for the different type of sites investigated in this work: 1.6 (1.1–2.1), 1.4 (1.0–1.8) and 1.3 (0.4–1.8) ng m^{-3} for urban, suburban and rural sites, respectively. Regarding the small differences observed above and the limited number of samples for each

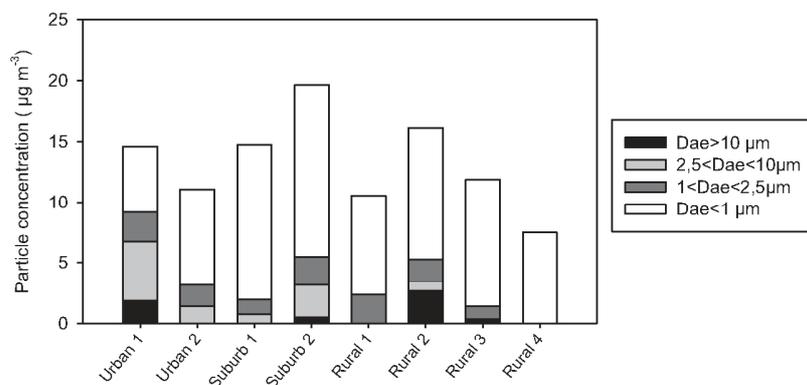


Fig. 1. Particulate Matter mass concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtained in the 8 sampling sites and related to the collection plate and then the particulate size (D_{ae}).

Table 2
Total and individual PAHs concentrations (pg m⁻³), mass concentrations evaluated for PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ and BaP_{eq} values (ng m⁻³).

Aromatic ring number	PAHs compound	Total PM ^a	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	Total PM ^a	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	Total PM ^a	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁	Total PM ^a	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁
2	NAP	161 ± 47	107	53	—	—	11	—	—	—	—	—	—	—	91	57	—
	ACE	—	—	—	—	16 ± 4	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	FLU	20 ± 6	15	7	3	52 ± 16	48	40	19	19 ± 6	17	9	3	18 ± 5	12	9	5
3	PHE	161 ± 50	110	60	20	1282 ± 394	964	634	190	325 ± 100	259	143	26	279 ± 86	195	103	19
	ANT	8 ± 2	6	4	2	42 ± 11	31	20	5	20 ± 5	15	9	4	23 ± 6	17	11	5
	FIN	72 ± 20	49	30	11	261 ± 74	188	116	37	102 ± 29	102	60	15	207 ± 59	207	125	45
4	PYR	97 ± 22	77	57	38	190 ± 44	133	82	25	154 ± 35	139	90	38	145 ± 33	145	98	48
	B[a]A	15 ± 3	15	14	13	8 ± 2	8	8	8	13 ± 3	13	13	13	33 ± 7	31	29	24
	CHR	31 ± 7	29	25	20	11 ± 2	11	11	11	27 ± 6	27	27	21	57 ± 13	53	43	34
5	B[b]F	72 ± 16	72	70	67	21 ± 5	20	20	20	103 ± 23	103	95	83	190 ± 41	182	177	170
	B[k]F	32 ± 7	32	32	30	14 ± 3	12	12	11	29 ± 7	29	29	29	73 ± 17	73	73	70
	B[a]P	73 ± 16	73	72	67	28 ± 6	25	24	22	62 ± 14	62	62	59	141 ± 31	141	141	136
6	DB[a,h]A	21 ± 5	21	21	21	7 ± 2	7	7	7	23 ± 5	23	23	22	30 ± 7	30	30	27
	B[ghi]P	181 ± 43	174	169	151	83 ± 20	77	73	66	84 ± 20	84	84	80	256 ± 61	256	256	249
	IND	171 ± 43	171	171	162	49 ± 12	45	45	45	86 ± 21	86	86	86	248 ± 62	248	248	240
Σ16 PAHs	1116 ± 289	786	605	601	1596	1106	474	474	1047 ± 275	957	729	479	1816 ± 463	1400	1098	1400	
BaP _{eq} (ng m ⁻³)	0.126	—	—	0.047	—	—	—	—	0.11	—	—	—	0.229	—	—	—	—
PM concentration (µg m ⁻³)	14.6	7.8	5.4	11.1	11.1	9.6	7.9	14.7	14.7	13.9	12.7	19.6	19.0	16.4	14.2	16.4	14.2
2	NAP	680 ± 193	402	173	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	ACE	129 ± 37	78	53	31	12 ± 3	—	—	—	66 ± 10	33	33	—	—	—	—	—
	FLU	81 ± 25	48	26	—	67 ± 20	54	36	14	27 ± 8	22	15	11	27 ± 8	25	9	7
3	PHE	241 ± 74	139	75	—	604 ± 186	450	307	146	137 ± 42	107	80	57	146 ± 45	124	55	38
	ANT	9 ± 2	5	2	—	20 ± 5	14	8	2	5 ± 1	4	4	3	6 ± 1	5	2	2
	FIN	29 ± 8	27	14	—	91 ± 26	55	22	—	57 ± 16	45	36	26	45 ± 13	33	17	7
4	PYR	45 ± 10	38	25	14	117 ± 27	84	51	17	115 ± 26	101	92	79	46 ± 11	35	20	10
	CHR	21 ± 5	19	17	13	13 ± 3	13	11	7	40 ± 9	38	37	33	4 ± 1	4	4	4
	B[a]A	34 ± 8	31	26	21	20 ± 4	20	20	10	66 ± 15	61	58	50	10 ± 2	10	10	10
5	B[b]F	83 ± 19	83	81	74	21 ± 5	21	21	21	191 ± 43	189	189	179	29 ± 7	29	29	29
	B[k]F	41 ± 9	40	38	34	12 ± 3	12	12	11	84 ± 19	83	83	79	12 ± 3	12	12	12
	B[a]P	91 ± 20	90	88	81	35 ± 8	34	34	32	216 ± 48	215	214	203	19 ± 4	19	19	19
6	DB[a,h]A	43 ± 10	43	41	39	35 ± 8	35	35	35	90 ± 21	90	90	85	10 ± 2	10	10	10
	B[ghi]P	132 ± 31	128	124	119	98 ± 23	98	98	98	347 ± 83	338	332	313	41 ± 10	41	41	41
	IND	148 ± 37	148	145	138	102 ± 26	102	102	102	316 ± 79	316	316	303	41 ± 10	41	41	41
Σ16 PAHs	1319	929	565	1246 ± 347	992	758	496	1757 ± 421	1645	1579	1422	435 ± 117	388	269	229	229	
BaP _{eq} (ng m ⁻³)	0.167	—	—	0.087	—	—	—	—	0.374	—	—	—	0.038	—	—	—	—
PM concentration (µg m ⁻³)	10.5	10.5	8.2	16.1	13.3	12.6	10.9	11.9	11.4	11.4	10.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5

^a Sum of the PAHs concentrations on the 4 stages + uncertainties.

type of sites, the individual comparison of each site was more relevant.

The Fig. 2 shows the total concentrations of 16 PAHs associated to airborne particles related to their aerodynamic diameter. Despite the small amount of particles collected on the two first plates (see Section 3.1), PAHs were successfully quantified. When considering the distribution of PAHs depending on the D_{ae} of particles, Fig. 2 highlights that there is a high proportion of PAHs bound to fine particles with $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$. This proportion ranges between 22.7 and 80.9% for the sites Urban 2 and Rural 3, respectively. The same tendency was observed in the literature (Castro et al., 2011; Mesquita et al., 2014; Miguel et al., 1998; Zhu et al., 2009). For instance, Zhu et al., 2009 found particulate PAHs mainly associated to $\text{PM}_{2.5}$ (59–97%) while the proportion on $\text{PM}_{2.5-10}$ and $\text{PM}_{>10}$ ranged from 0 to 24%.

Considering other PAHs concentrations values found in the literature, indoor environment in Strasbourg seems to be less exposed to PAHs pollution. Delgado-Saborit et al. (2011) reported total PAHs concentration in 81 homes and 30 offices in England and found geometric means of 1.37 and 1.50 ng m^{-3} for values ranging from below detection limit to 25 ng m^{-3} and from 0.03 to 17 ng m^{-3} , respectively. In the same study, the 7 investigated restaurants showed higher concentrations with a geometric mean of 6.9 ng m^{-3} and values ranging between 4.3 and 15 ng m^{-3} . Besides, Krugly et al. (2014) studied particulate phase PAHs in $\text{PM}_{2.5}$ in 5 schools in Lithuania and found total PAHs mean values in the range 20.3–131.1 ng m^{-3} .

Several studies have simultaneously measured outdoor PAHs level with generally higher levels than indoors (Delgado-Saborit et al., 2011; Sangiorgi et al., 2013). The average urban outdoor annual concentration of total particle-bound PAHs reported by the air quality network ASPA located in Strasbourg was equal to 2.66 ng m^{-3} with values ranging between 0.33 and 8.94 ng m^{-3} in 2013. These latter are consistent with the European outdoor PAHs measurements reported in the literature but substantially lower (in units of ng m^{-3}): 40.7–121.2 in outdoor air of schools during winter 2011/2012, Lithuania (Krugly et al., 2014); geometric means of 15 (3.1–414) in traffic roadsides and 8.3 (1.3–290) in background streets of England during winter and summer between 2006 and 2007 (Delgado-Saborit et al., 2011); a median of 2.5 ng m^{-3} with maximum value of 15.9 ng m^{-3} in Germany for the period winter/spring 2000 (Fromme et al., 2004).

Despite the chosen unoccupied room as sampling site, the smoking apartment exhibits, in this study, the higher PAHs concentration but the value of 2.09 ng m^{-3} does not reach the same range as others studies. However, the comparison of total PAHs concentrations between sites Urban 2 and Urban 1, which is also

located in an urban place but with non-smoker inhabitants, is consistent. Comparison between a smoker apartment and a non smoker apartment in Portugal was performed by Slezakova et al. (2009). This latter show that PAHs mean concentration was 93% higher in the smoking place with a value of 97.2 ng m^{-3} . Castro et al. (2011) found the same tendency with a total PAHs concentration 95% higher than that measured in the non-smoking place. In addition, the smoker apartment presents the highest proportion of PAHs associated to particles with $D_{ae} > 1 \mu\text{m}$, even if the PM_1 constituted the major part of the particles as illustrated in Figs. 1 and 2. From Fig. 3, it appears that high abundance of PHE leads to high proportion of total PAHs in particles with diameter larger than 1 μm . The site Urban 1 located in a high traffic road in Strasbourg exhibits a total PAHs content of only 1.11 ng m^{-3} .

3.3. Individual PAHs composition and size distribution

Table 2 summarizes the concentrations of 16 individual PAHs determined in the particulate air samples. Concentrations of individual PAHs in PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ and PM_1 were derived from results obtained for each impaction plate. However, because of the collection efficiency of 50% for particles at each plate of the cascade impactor, PAHs concentrations determined by chemical analysis for each plate only give a good approximate distribution snapshot. Naphthalene which is usually mainly present in gas phase was only found at the site Rural 1 (see Fig. 3) at a surprisingly huge concentration level of 680 pg m^{-3} in particle phase whereas a tiny concentration of acenaphthene was measured in only one urban indoor environment (Urban 2). Meanwhile, acenaphthylene was measured in six of the eight air samples with concentrations varying in the range 12–161 pg m^{-3} . All the other 13 PAHs were detected and quantified in all the indoor environments. The mean values calculated from the 8 studied sites for the 16 PAHs were the following (in units of pg m^{-3}): 85 (NAP), 64 (ACY), 2 (ACE), 39 (FLU), 397 (PHE), 17 (ANT), 108 (FLN), 114 (PYR), 18 (B[a]A), 32 (CHR), 89 (B[b]F), 37 (B[k]F), 83 (B[a]P), 32 (DB[a,h]Ant), 153 (B[g,h,i]P) and 145 (IND). These average values were then used to calculate the concentrations of PAHs containing 3, 4, 5 or 6 rings (in units of pg m^{-3}): 518 (3 cycles), 272 (4 cycles), 241 (5 cycles) and 298 (6 cycles). It is interesting to underline that other studies have already reported the relative low content of heavy PAHs compared to light PAHs in indoor environments (Chuang et al., 1991; Naumova et al., 2002). If we consider B[a]P which is the most dangerous PAH for health, its concentrations ranged from 19 to 216 pg m^{-3} , for sites Rural 4 and Rural 3, respectively. These values are consistent with those measured elsewhere in European indoor environments or alternatively in USA (in units of pg m^{-3}): 90 (n.d. - 2400) in homes and

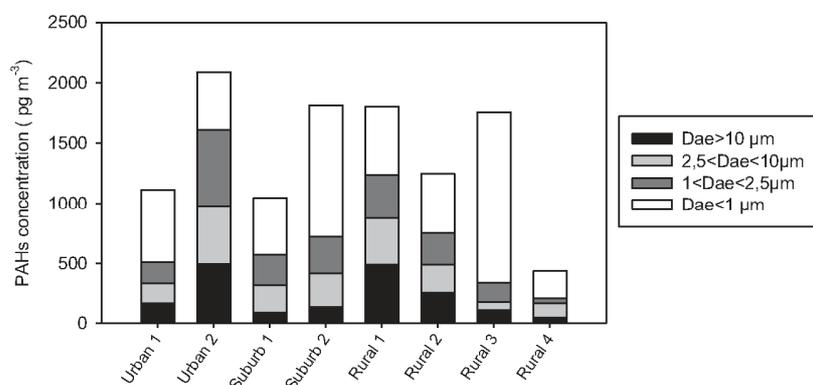


Fig. 2. Distribution of total PAHs concentration related to the impaction plate and then the particulate size (D_{ae}) determined in the 8 sampling sites (pg m^{-3}).

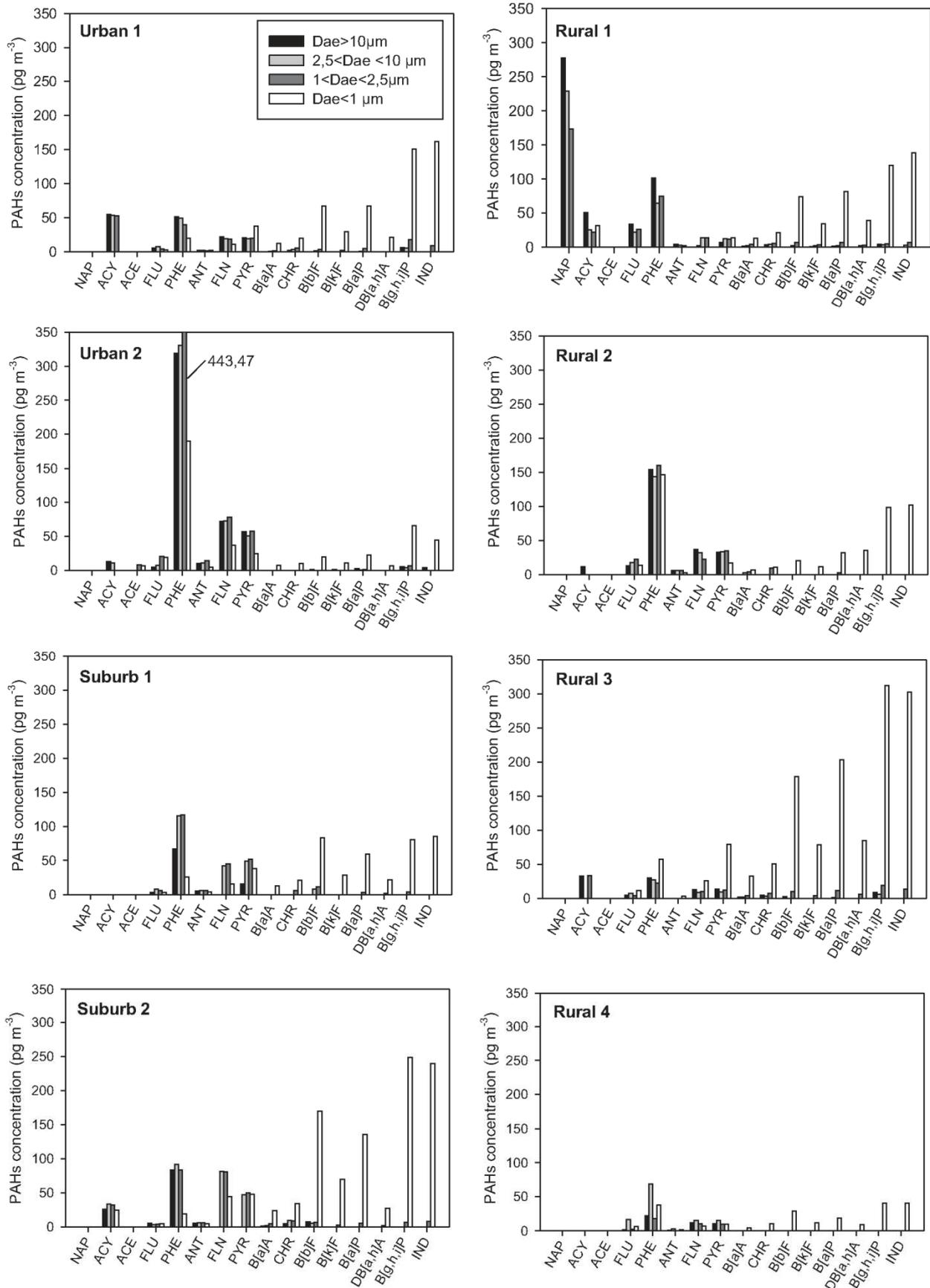


Fig. 3. PAHs concentration distribution (pg m^{-3}) for each PAH depending on the collection plate and then the particulate size (D_{ae}) in the urban suburb and rural sites.

90 (n.d. - 1250) in offices (Delgado-Saborit et al., 2011), 100 in a cafeteria after the smoking ban (Pey et al., 2013), 573 (131–1510) in non-smoking place (Castro et al., 2011), 612 (107–1020) also in non-smoking place (Slezakova et al., 2009), between 90 and 250 ng m⁻³ in a street-side non-smoker living room (Fromme et al., 2004), 170 (30–390) and 490 (150–1120) in homes close to low and high-traffic density, respectively (Fischer et al., 2000), from 2.7 to 560 in indoor residence in 3 US cities (Naumova et al., 2003, 2002), 150–230 (Jung et al., 2010). In addition, the indoor B[a]P concentrations found in the 8 environments are quite lower than those found outdoor in Strasbourg during the same sampling period with 270 (170–510) pg m⁻³ (Air quality network ASPA).

In Fig. 3 are represented individual PAHs concentrations depending on the D_{ae} for the urban, suburban and rural indoor environments. Interestingly, as shown in Fig. 3, the distribution of PAHs is related to particle size so that high molecular weight PAHs were mainly associated to the smallest particles found in the 2 last filters as observed in previous studies (Kavouras et al., 1998; Slezakova et al., 2009; Zhu et al., 2009). If we consider separately the PAHs with 2, 3, 4, 5 and 6 aromatic rings in all the sampling sites, the average percentages of PAHs bound to finest particles (PM₁) are as follows: 0% (2 cycles), 16% (3 cycles), 33% (4 cycles), 93% (5 cycles), 94% (6 cycles). These calculated values confirm the huge affinity of high molecular weight PAHs, typically those owning 5 or 6 aromatic cycles, for PM₁.

As illustrated in Fig. 3, again, the low energy-built school (the site Rural 4), shows high filtration performances since PAHs contents are low. The site Rural 1 is strongly marked with high naphthalene content. Despite this compound is preferentially in gas phase, the use of mothballs and insect repellent in this house can explain the presence of naphthalene on the filters (Jia and Batterman, 2010). Note that naphthalene is absent in PM₁.

Sites Urban 2 and Rural 2 have high phenanthrene content (1282 and 604 pg m⁻³, respectively) with respect to anthracene (see Fig. 3 and Table 2) which can be due to combustion at low temperature. This difference between PHE and ANT content is observed in all sites but the gap is lower. Indeed these two compounds are isomers and phenanthrene is more thermodynamically stable than anthracene resulting in preferential formation of phenanthrene at low temperature (Yunker et al., 2002). These PAHs signature could be explained by the fact that Urban 2 is the smoker apartment while Rural 2 used a closed wood fireplace for heating during sampling. In addition, another explanation would be that sites Urban 2 and Rural 2 (and Suburb 1 and Suburb 2 to a lesser extent) shows similar profiles as those observed from car traffic. Indeed, phenanthrene, fluoranthene and pyrene are essentially emitted by diesel (Ravindra et al., 2008; Westerholm et al., 2001). By comparison to other rural sites, the high phenanthrene content at site Rural 2 could be explained by the natural ventilation while other rural sites possessed a mechanically controlled ventilation system.

The comparison of both suburban sites highlights the strong influence of cooking activity in the restaurant because the concentrations of individual PAHs in site Suburb 2 are twice higher than those measured in the site Suburb 1. PAHs emissions from cooking were reported in the literature (Delgado-Saborit et al., 2011; Zhu and Wang, 2003) but the values determined in our study are significantly lower probably due to the use of electric equipment in the kitchen. In addition, during the sampling in site Suburb 2, cooking activity represented 13% of sampling duration, i.e. about 8 h, which could explain why concentrations are relatively low. Besides, emissions from different cooking practices such as boiling, frying or broiling, are responsible to different PAH emissions (Zhu and Wang, 2003). Moreover, this study compared several kitchens and found that a majority of 3–4 rings PAHs were

present in commercial kitchens while 2–3 rings PAHs were mainly present in domestic kitchens. In agreement with this observation, our study shows 3–4 rings PAHs were the main PAHs in air. For instance, concentrations of B[a]P, which is here chosen as an indicator of cooking activities, were found to be (in units of pg m⁻³): 256 (this work), 160 (40–790) (Delgado-Saborit et al., 2011), 150 000–440 000 in commercial kitchen and 6 100–24 000 in domestic kitchen (Zhu and Wang, 2003), 13 100–13 600 in urban home and road home kitchen (Masih et al., 2010). In the restaurant studied in this work, the high molecular weights PAHs were the most present especially in fine particles ($D_{ae} < 1 \mu\text{m}$) (see Fig. 3).

3.4. Risk assessment

In order to express the carcinogenic risk of the 8 sampling places due to PAHs exposure, the B[a]P equivalent factor (BaP_{eq}) was evaluated and results are reported in Table 2. This factor is based on the PAHs concentrations determined with sampling followed by analysis and on a Toxic Equivalency Factor (TEF) which estimates the carcinogenic potency of PAHs to relative potency of B[a]P. These factors have been determined by numerous studies and we choose the most used approach to assess PAHs carcinogenic potential: the (Nisbet and LaGoy, 1992) version modified by Malcolm and Dobson (1994). This method used all the TEFs values from Nisbet and LaGoy except for DB[a,h]A which TEF value is 1 instead of 5. The TEFs values are reported in Table S2 in the supplementary data. The BaP_{eq} is derived from Equation (1) in order to express the level of carcinogenicity of the mixture relative to B[a]P:

$$\text{BaP}_{\text{eq}} = \sum_{i=1}^{16} [\text{PAH}]_i \times \text{TEF}_i \quad (1)$$

where i is one of the 16 priority PAHs. This formula is built on 2 assumptions: 1) the impact of individual PAHs on animals is the same on humans, 2) the risks of individual PAHs is additive and so the sum of the individual risks is representative of the risk of the exposure to the entire PAHs mixture.

In the investigated sampling sites, the evaluated BaP_{eq} ranges between 0.038 and 0.374 ng m⁻³ for the sites Rural 4 and Rural 3, respectively. These values are all below the European guideline of 1 ng m⁻³ confirming the low PAHs contamination of these French indoor environments. Even if the outdoor concentrations of BaP are slightly higher than those found indoors, the main contribution to the total human exposure could be the indoor environments since people spent their major part of time indoors. However, contribution of outdoor concentrations is not negligible since they influence the indoor levels depending on the air exchange rate. Here again, our BaP_{eq} values are lower than those found in others studies: 1.20–50.8 ng m⁻³ in schools in Lithuania (Krugly et al., 2014); 0.2–10.7 ng m⁻³ with candle burning emissions (Orecchio, 2011); 0.48 ng m⁻³ indoors and 2.83 ng m⁻³ for Environment Tobacco Smoking (ETS) (Delgado-Saborit et al., 2011); 1.70 ng m⁻³ in Japan (Ohura et al., 2004).

4. Conclusion

This study shows that 3-stages cascade impactor is a useful sampling method which can be applied to investigate both particulate and PAHs size distribution in indoor environments. This technique was applied to 8 sampling sites in the vicinity of Strasbourg in order to derive PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ mass concentrations and then PAHs concentrations in one sampling step.

Concerning PM concentrations, in all samples, the proportion of fine particles, i.e. $D_{ae} < 1 \mu\text{m}$, was larger than other bigger sizes

which were only given as estimations. The kitchen of the restaurant with all-electric equipment was identified as the main indoor PM source with a huge quantity of fine particles. The low-energy building school presented very low PM concentration revealing the effectiveness of the PM filtration system.

The analysis of particle-bound PAHs revealed that PAHs were present in every sampling place and that the main part was bound to fine particles (PM₁). Although low molecular weight PAHs are mainly in gas phase, some of them were nevertheless detected. Most of the probable human carcinogenic PAHs which are associated with particulate matter, were detected in each sampling place and our values were consistent with those measured elsewhere in European environments. Evaluated BaP_{eq} values were below the European guideline of 1 ng m⁻³ confirming the low PAHs contamination of these indoor environments.

Finally, this new approach using a relative short sampling time could be extended to future indoor field measurements performed for several weeks or months in order to observe temporal variations with a typical time resolution of 2–4 days. In addition these observations could be conducted simultaneously in both outdoor and indoor environments to investigate the influencing factors. Besides, more indoor air environments should be investigated.

Acknowledgement

Financial support for this work has been provided by the French Ministry of Environment and ADEME through the PRIMEQUAL 2 program (Project MERMAID). This work was also supported by the region of Alsace and the Réseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE). We also acknowledge the air quality network ASPA for providing available data concerning outdoor PM concentrations in Strasbourg city: Information source: ASPA TD 13100801 and ASPA 14020702- TD.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2014.08.007>.

References

- Castro, D., Slezakova, K., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M., da, C., Morais, S., Pereira, M., do, C., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: levels, phase distributions, and health risks. *Atmos. Environ.* 45, 1799–1808. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.01.018>.
- Chuang, J.C., Mack, G.A., Kuhlman, M.R., Wilson, N.K., 1991. Polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives in indoor and outdoor air in an eight-home study. *Atmos. Environ. B Urban Atmos.* 25, 369–380. [http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272\(91\)90008-3](http://dx.doi.org/10.1016/0957-1272(91)90008-3).
- Cristale, J., Silva, F.S., Zocolo, G.J., Marchi, M.R.R., 2012. Influence of sugarcane burning on indoor/outdoor PAH air pollution in Brazil. *Environ. Pollut.* 169, 210–216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2012.03.045>.
- Delgado-Saborit, J.M., Aquilina, N.J., Meddings, C., Baker, S., Vardoulakis, S., Harrison, R.M., 2009. Measurement of personal exposure to volatile organic compounds and particle associated PAH in three UK regions. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4582–4588. <http://dx.doi.org/10.1021/es900504z>.
- Delgado-Saborit, J.M., Stark, C., Harrison, R.M., 2011. Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards. *Environ. Int.* 37, 383–392. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2010.10.011>.
- Dubowsky, S.D., Wallace, L.A., Buckley, T.J., 1999. The contribution of traffic to indoor concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 9, 312–321.
- Fischer, P.H., Hoek, G., van Reeuwijk, H., Briggs, D.J., Lebret, E., van Wijnen, J.H., Kingham, S., Elliott, P.E., 2000. Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam. *Atmos. Environ.* 34, 3713–3722. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(00\)00067-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00067-4).
- Forester, C.D., Wells, J.R., 2009. Yields of carbonyl products from gas-phase reactions of fragrance compounds with OH radical and ozone. *Environ. Sci. Technol.* 43, 3561–3568.
- Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhardt, H., Oddoy, A., Rüden, H., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Sci. Total Environ.* 326, 143–149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.02.002>.
- Fromme, H., Oddoy, A., Piloty, M., Krause, M., Lahrz, T., 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and diesel engine emission (elemental carbon) inside a car and a subway train. *Sci. Total Environ.* 217, 165–173. [http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697\(98\)00189-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00189-2).
- Jia, C., Batterman, S., 2010. A critical review of naphthalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 7, 2903–2939. <http://dx.doi.org/10.3390/ijerph7072903>.
- Jung, K.H., Patel, M.M., Moors, K., Kinney, P.L., Chillrud, S.N., Whyatt, R., Hoepner, L., Garfinkel, R., Yan, B., Ross, J., Camann, D., Perera, F.P., Miller, R.L., 2010. Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort. *Atmos. Environ.* 44, 4545–4552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.024>.
- Kavouras, I.G., Stratigakos, N., Stephanou, E.G., 1998. Iso- and anteiso-alkanes: specific tracers of environmental tobacco smoke in indoor and outdoor particle-size distributed urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1369–1377. <http://dx.doi.org/10.1021/es970634e>.
- Krugly, E., Martuzevicius, D., Sidaraviciute, R., Ciuzas, D., Prasauskas, T., Kauneliene, V., Stasiulaitiene, I., Klucininkas, L., 2014. Characterization of particulate and vapor phase polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor air of primary schools. *Atmos. Environ.* 82, 298–306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.10.042>.
- Li, C., Fu, J., Sheng, G., Bi, X., Hao, Y., Wang, X., Mai, B., 2005. Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM_{2.5} in Guangzhou, China. *Build. Environ.* 40, 329–341. <http://dx.doi.org/10.1016/j.buildenv.2004.05.015>.
- Liaud, C., Millet, M., Le Calvé, S., 2014. An analytical method coupling accelerated solvent extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of Particle-bound PAHs in indoor air sampled with a 3-stages cascade impactor. *Talanta*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2014.05.027>.
- Lin, L.-Y., Liu, I.-J., Chuang, H.-C., Lin, H.-Y., Chuang, K.-J., 2013. Size and composition effects of household particles on inflammation and endothelial dysfunction of human coronary artery endothelial cells. *Atmos. Environ.* 77, 490–495. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.05.045>.
- Malcolm, H.M., Dobson, S., 1994. The Calculation of an Environmental Assessment Level (EAL) for Atmospheric PAHs Using Relative Potencies. Department of the Environment, London, HMIP-Commissioned Research. London: Department of the Environment.
- Masih, J., Masih, A., Kulshrestha, A., Singhvi, R., Taneja, A., 2010. Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India. *J. Hazard. Mater.* 177, 190–198. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.017>.
- Mesquita, S.R., van Drooge, B.L., Reche, C., Guimarães, L., Grimalt, J.O., Barata, C., Piña, B., 2014. Toxic assessment of urban atmospheric particle-bound PAHs: relevance of composition and particle size in Barcelona (Spain). *Environ. Pollut.* 184, 555–562. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.034>.
- Miguel, A.H., Kirchstetter, T.W., Harley, R.A., Hering, S.V., 1998. On-road emissions of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon from gasoline and diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 450–455. <http://dx.doi.org/10.1021/es970566w>.
- Naumova, Y.Y., Eisenreich, S.J., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Totten, L.A., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Shendell, D., Jones, J., Maberti, S., Wall, S.J., 2002. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the indoor and outdoor air of three cities in the U.S. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2552–2559. <http://dx.doi.org/10.1021/es015727h>.
- Naumova, Y.Y., Offenberg, J.H., Eisenreich, S.J., Meng, Q., Polidori, A., Turpin, B.J., Weisel, C.P., Morandi, M.T., Colome, S.D., Stock, T.H., Winer, A.M., Alimokhtari, S., Kwon, J., Maberti, S., Shendell, D., Jones, J., Farrar, C., 2003. Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres. *Atmos. Environ.* 37, 703–719. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(02\)00820-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00820-8).
- Nisbet, I.C.T., LaGoy, P.K., 1992. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 16, 290–300. [http://dx.doi.org/10.1016/0273-2300\(92\)90009-X](http://dx.doi.org/10.1016/0273-2300(92)90009-X).
- Ohura, T., Amagai, T., Fusaya, M., Matsushita, H., 2004. Polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor environments and factors affecting their concentrations. *Environ. Sci. Technol.* 38, 77–83. <http://dx.doi.org/10.1021/es030512o>.
- Orecchio, S., 2011. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles. *Atmos. Environ.* 45, 1888–1895. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.12.024>.
- Pey, J., van Drooge, B.L., Ripoll, A., Moreno, T., Grimalt, J.O., Querol, X., Alastuey, A., 2013. An evaluation of mass, number concentration, chemical composition and types of particles in a cafeteria before and after the passage of an antimoking law. *Particulology* 11, 527–532. <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2013.02.007>.
- Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R., 2008. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.* 42, 2895–2921. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010>.
- Sangiorgi, G., Ferrero, L., Ferrini, B.S., Lo Porto, C., Perrone, M.G., Zangrando, R., Gambaro, A., Lazzati, Z., Bolzacchini, E., 2013. Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices. *Atmos. Environ.* 65, 205–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.050>.
- Slezakova, K., Castro, D., Pereira, M.C., Morais, S., Delerue-Matos, C., Alvim-Ferraz, M.C., 2009. Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH

- composition in indoor PM10 and PM2.5. *Atmos. Environ.* 43, 6376–6382. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.09.015>.
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2010. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmos. Environ.* 44, 3609–3620. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.06.029>.
- Weschler, C.J., Shields, H.C., 1997. Potential reactions among indoor pollutants. *Atmos. Environ.* 31, 3487–3495. [http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310\(97\)00219-7](http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(97)00219-7).
- Westerholm, R., Christensen, A., Törnqvist, M., Ehrenberg, L., Rannug, U., Sjögren, M., Rafter, J., Soontjens, C., Almén, J., Grägg, K., 2001. Comparison of exhaust emissions from Swedish environmental classified diesel fuel (MK1) and European Program on Emissions, Fuels and Engine Technologies (EPEFE) reference Fuel: a chemical and biological characterization, with viewpoints on cancer risk. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1748–1754. <http://dx.doi.org/10.1021/es000113i>.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S., 2002. PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Org. Geochem.* 33, 489–515. [http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(02\)00002-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(02)00002-5).
- Zhu, L., Lu, H., Chen, S., Amagai, T., 2009. Pollution level, phase distribution and source analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air in Hangzhou, China. *J. Hazard. Mater.* 162, 1165–1170. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.150>.
- Zhu, L., Wang, J., 2003. Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China. *Chemosphere* 50, 611–618. [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00668-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00668-9).

***Particle-bound PAHs quantification using a 3-stages
Cascade Impactor in French indoor environments***

Supplemental Material

Céline LIAUD, Thierry DINTZER, Valérie TSCHAMBER, Gwénaëlle
TROUVE and Stéphane LE CALVÉ*

Table S1: Comparison of our study with others indoor values reported in others previous indoor environments (non-exhaustive list)

Sampling location	Sampling device	Sampling season	Indoor sampling place	Particle concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) <i>Mean (range)</i>	Number of targeted PAHs	Σ PAHs (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	B[a]P (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	BaP _{eq} (TEQ) (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	Reference
Strasbourg ^a , France	Cascade impactor	October 2013	8 houses in urban, suburb or rural zones : PM ₁₀	12.52 (7.5-19)	16 PAHs	1.19 (0.39-1.68)	0.082 (0.019-0.215)	0.15 (0.04-0.37)	This study
			8 houses in urban, suburb or rural zones : PM _{2.5}	11.21 (7.5-16.4)		0.94 (0.27-1.58)	0.081 (0.019-0.214)		
			8houses in urban, suburb or rural zones : PM ₁	9.67 (7.5-14.2)		0.67 (0.23-1.42)	0.071 (0.019-0.203)		
Kaunas ^b , Lithuania	PM _{2.5} ^f	Winter 2011/2012	5 classrooms in 5 schools (urban, city centre, suburb)	n.p.	15 PAHs	20.3-131.1	1-3.2 ^b	1.20-50.8	[12]
Taipei ^d , Taiwan	Cascade Impactor	October-December 2011	30 urban houses : PM ₁₀₋₁	26.0 ± 12.3	16 PAHs	60 ± 3	n.p.	n.p.	[13]
			30 urban houses : PM _{1-0.1}	33.4 ± 11.4		110 ± 2	n.p.	n.p.	
			30 urban houses : PM _{0.1}	2.8 ± 1.8		30 ± 2	n.p.	n.p.	
Spain	High volume sampler for PM ₁₀	Feb 2010 March 2011	cafeteria before anti-smoking law	148.0	7 PAHs	n.p.	1.0	n.p.	[14]
			cafeteria after anti-smoking law	71.0		n.p.	0.10	n.p.	
Milan ^c , Italy	Low volume sampler for PM ₁ and PM _{2.5}	Summer 2007 Winter 2008	4 offices in the city or directly outside	PM ₁ =12.1 (4.1-22.1) PM _{2.5} = 18.1 (6.9-33.8)	10 PAHs	n.p.	n.p.	n.p.	[15]
				PM ₁ =15 (4.1-32.1) PM _{2.5} = 21.9 (6.2-72.3)		n.p.	n.p.	n.p.	
Porto ^c , Portugal	Low volume sampler for PM ₁ and PM _{2.5}	Winter 2009	1 smoking home	PM ₁₀ =41.1-86.5 PM _{2.5} =37.0-82.0	18 PAHs	16.60 (5.05-26.5)	1.33 (0.45-2.18)	45.04	[16]
			1 non smoking home	PM ₁₀ =10.1-28.6 PM _{2.5} =8.3-22.5		7.16 (1.87-17.0)	0.57 (0.13-1.51)	17.55	
England ^c	Micro-environment sampler	May 2005- May 2007	81 homes	n.p.	15 PAHs	1.37 (n.d.-25)	0.09 (n.d.-2.40)	0.48 indoors / 2.83 Indoors ETS ^h -Pubs	[7]
		May 2005- May 2007	30 offices/workplace	n.p.		1.5 (0.03-17)	0.09 (n.d.-1.25)		
		Sum2006 - Win2006	11 pubs	n.p.		12 (3.1.-63)	0.62 (0.10-4.91)		
		Sum2006 - Win2006	7 restaurants	n.p.		6.9 (4.3 - 15)	0.16 (0.04-0.79)		
		Sum2006 - Win2006	2 libraries + 2 museums	n.p.		7.9 (2.2 - 12)	0.05 (0.02-0.25)		
Manhattan ^a , NY	Low volume sampler for PM _{2.5} ^f	Oct 2005- april 2010	Homes during heating season	PM _{2.5} = 17.8	10/16PAHs	2.14	0.23	n.p.	[17]
			Homes during non heating season	PM _{2.5} = 16.6		1.97	0.15	n.p.	
Agra city ^d , India	Sampler with a pump ^f	Nov 2006- Feb 2007	10 roadside home : kitchen	n.p.	23 PAHs	2825	13.1 ± 0.9	n.p.	[18]
			10 roadside home : living	n.p.		2161	37.8 ± 3.7	n.p.	
			10 urban home : kitchen	n.p.		1947	13.6 ± 1.1	n.p.	
			10 urban home : living	n.p.		1667	n.d	n.p.	

Sampling location	Sampling device	Sampling season	Indoor sampling place	Particle concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) <i>Mean (range)</i>	Number of targeted PAHs	Σ PAHs (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	B[a]P (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	BaP _{eq} (TEQ) (ng m^{-3}) <i>Mean (range)</i>	Reference
Porto ^c , Portugal	Low volume sampler for PM ₁₀ and PM _{2.5}	Winter 2008	1 smoking home	PM ₁₀ =37-452 PM _{2.5} =34-440	15 PAHs	97.2 (39.8–293)	8.38 (1.55–23.0)	n.p.	[19]
		Winter 2008	1 non smoking home	PM ₁₀ =11.3-46.5 PM _{2.5} =10.2-40		6.8 (0.77-11.8)	0.61 (0.11-1.02)	n.p.	
Guangzhou ^c , China	MiniVol PM2.5	1-15 Nov 2002	Building with heavy traffic (non-smoking)		20 PAHs	55.4 (35.4–77.9)	4.19 (2.93–6.14)	n.p.	[20]
			3-year-old building in old residential area (non-smoking)	112.54 (82.1-171)		22.2 (14.2–37.6)	1.25 (0.57–3.09)	n.p.	
			Newly built building in small residential area (non-smoking)			53.0 (34.4–70.42)	4.92 (3.09–7.33)	n.p.	
Berlin ^b , Germany	Sampler for PM _{7,1}	Dec 97- March 98 Feb to June 2000	Street-side living room : smoker	66	10 PAHs	5.97	0.65	n.p.	[3]
			Street-side living room : non-smoker	29		2.40	0.25	n.p.	
			Street-side living room : smoker	57		3.76	0.27	n.p.	
			Street-side living room : non-smoker	27		2.08	0.09	n.p.	
Shimizu ^a , Japan	Pump sampler ^f	Sum 2000- Win 2001	25 home in summer 22 in Winter	n.p. n.p.	39 PAHs	n.p. n.p.	0.33 0.41	1.78 1.70	[21]
Hangzhou ^c , China	Low noise small sampler ^f	December 2000	3 domestic kitchen (non smoking)	n.p.	11 PAHs	3600-7700	15.4 (6.1-24)	n.p.	[22]
			4 commercial kitchen	n.p.		10000-21000	275.0 (150-440)	n.p.	
Amsterdam ^e , The Netherlands	Harvard impactor and PM _{2.5}	Jan-Feb 1995/ March-Apr 1995	Homes with High traffic density	PM ₁₀ = 37 (16-87) PM _{2.5} = 27 (10-78)	16 PAHs	n.p.	0.49 (0.15-1.12)	n.p.	[4]
			Homes with Low traffic density	PM ₁₀ = 22 (9-33) PM _{2.5} = 12 (4-23)		n.p.	0.17 (0.03-0.39)	n.p.	
Los Angeles ^c , CA			Indoor non smoker residence (high density of commercial traffic)	17		16-220	0.061 (0.010-0.56)	n.p.	
Houston ^c , TX	Harvard impactor	June 1999- May 2000	Indoor non smoker residence (in the industrial zone)	13.4	30 PAHs	21-310	0.018 (0.0027-1.1)	n.p.	[8,9]
Elizabeth ^c , NJ			Indoor non smoker residence (lot of interstate route)	15.5		22-350	0.11 (0.055-0.25)	n.p.	
Zurich, Switzerland	Cascade impactor	1997	cafeteria before anti-smoking law	PM _{12.5} = 319.5	Particle-bound PAHs	93-175.2 ^g	n.p.	n.p.	[23]
		1998	cafeteria after anti-smoking law	PM _{12.5} = 17.1		18.1 ^g	n.p.	n.p.	

^a arithmetic mean

^b median value

^c geometric mean+range

^d mean+SD

n.p.: not precised

^e arithmetic mean+range

^f phases sampled are PM+gas

^g PAHs measurements are realized with a Photoelectric Aerosol Sensor (PAS)

^h Environment Tobacco smoking

Table S2 : Toxic Equivalency Factor (TEF) values [10,11]

Aromatic ring number	PAH compounds	TEF value
2	NAP	0.001
	ACY	0.001
3	ACE	0.001
	FLU	0.001
	PHE	0.001
	ANT	0.01
	FLN	0.001
4	PYR	0.001
	B[a]A	0.1
	CHR	0.01
	B[b]F	0.100
5	B[k]F	0.100
	B[a]P	1
	DB[a,h]Ant	1
	B[g,h,i]P	0.01
6	IND	0.1

Table S3: Calibration parameters for the PAHs quantification with LOD and LOQ for the analytical instrument (LC for Liquid Chromatography) in $\mu\text{g L}^{-1}$, converted in injected mass (pg) and considering Airborne Concentrations (AC) in (pg m^{-3}) [24]

PAH Compounds	Linear regression	Determination coefficient R^2	Accuracy (%)	LOD_{LC} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ_{LC} ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$\text{LOD}_{\text{LC}}^{\text{a}}$ (pg)	$\text{LOQ}_{\text{LC}}^{\text{a}}$ (pg)	$\text{LOD}_{\text{AC}}^{\text{b}}$ (pg m^{-3})	$\text{LOQ}_{\text{AC}}^{\text{b}}$ (pg m^{-3})	$\text{VC}_{\text{intra}}^{\text{c}}$ (%)	$\text{VC}_{\text{inter}}^{\text{c}}$ (%)
Naphtalene	$y = 164\,401x$	0,9995	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	3,1	2,4
Acenaphtylene (UV - 229 nm)	$y = 2\,241x$	0,9998	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	7,9	7,3
Acenaphtene	$y = 350\,901x$	0,9993	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	1,3	1,3
Fluorene	$y = 1\,254\,167x$	0,9997	10	0,05	0,10	1,0	2,0	0,75	1,50	0,3	0,4
Phénanthrene	$y = 582\,417x$	0,9997	10	0,05	0,10	1,0	2,0	0,75	1,50	1,1	0,8
Anthracene	$y = 3\,080\,115x$	0,9989	10	0,01	0,05	0,2	1,0	0,15	0,75	0,3	0,9
Fluoranthene	$y = 128\,572x$	0,9991	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	7,7	6,0
Pyrene	$y = 296\,637x$	0,9994	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	3,6	3,4
Benzo[a]anthracene	$y = 971\,500x$	0,9993	10	0,05	0,10	1,0	2,0	0,75	1,50	1,0	1,9
Chrysene	$y = 851\,409x$	0,9995	10	0,05	0,10	1,0	2,0	0,75	1,50	1,1	0,8
Benzo[b]fluoranthene	$y = 359\,208x$	0,9991	10	0,05	0,10	1,0	2,0	0,75	1,50	1,6	1,1
Benzo[k]fluoranthene	$y = 1\,796\,491x$	0,9994	10	0,01	0,05	0,2	1,0	0,15	0,75	2,2	1,6
Benzo[a]pyrene	$y = 1\,014\,880x$	0,9995	10	0,01	0,05	0,2	1,0	0,15	0,75	0,3	0,8
Dibenzo[a,h]anthracene	$y = 407\,514x$	0,9997	10	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	0,8	1,8
Benzo[g,h,i]perylene	$y = 289\,902x$	0,9993	20	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	0,1	3,5
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	$y = 89\,879x$	0,9990	20	0,10	0,47	2,0	9,4	1,50	7,05	1,7	6,1

^a The resulting LOD and LOQ have been converted in mass term by multiplying the $\text{LOD}/\text{LOQ}_{\text{LC}}$ by the injection volume (injection loop of 20 μL)

^b LOD and LOQ considering Airborne Concentration (AC) obtained by multiplying LOD_{LC} and LOQ_{LC} (in units of $\mu\text{g L}^{-1}$) by the final concentration volume of 300 μL and divided by a sampling volume of 20 m^3

^c Variation Coefficient intra-day (VC_{intra}) and inter-day (VC_{inter}) calculated on the basis of RSD on 3 different concentrations. Results presented have been obtained with concentration of 1 $\mu\text{g/L}$

III.4. Conclusion

Ce travail a permis de mettre en évidence le potentiel de cette méthode en montrant d'une part qu'il est possible de prélever des particules à l'aide d'un impacteur à cascade en air intérieur et de quantifier les HAPs y étant adsorbés, même en milieux peu contaminés. Cependant, les faibles quantités de particules rendent difficile la détermination des concentrations massiques avec une bonne précision sur les plateaux d'impaction. Seul le plateau de filtration (filtre ultime) permet de collecter une quantité suffisante. D'autre part, cette méthode a permis la mise en évidence de résultats intéressants quant à la répartition des HAPs en fonction de la taille des particules.

En outre, l'utilisation d'un impacteur à cascade permet d'obtenir au moyen d'un seul prélèvement les concentrations dans les PM₁₀, PM_{2,5} et dans les PM₁. En revanche, ces valeurs se révèlent être uniquement de bonnes approximations de par l'efficacité de collection de 50 % inhérente à l'impacteur à cascade. Néanmoins, des résultats cohérents quant à la distribution des HAPs en fonction de la granulométrie des particules peuvent être obtenus et il a été montré que les HAPs de plus haut poids moléculaires, potentiellement les plus cancérigènes, sont principalement adsorbés sur les particules les plus fines qui sont susceptible de pénétrer plus en profondeur dans le système alvéolaire. Les valeurs de l'indice BaP_{eq} restent malgré tout bien inférieures à 1 ng.m⁻³, valeur guide en Europe.

Un des points regrettable de cette étude reste l'erreur importante qui est due, pour sa grande partie, à la régulation du débit de prélèvement au niveau de la pompe utilisée pour l'impacteur. Un contrôle plus précis du débit améliorerait drastiquement la précision sur nos valeurs de concentrations qui varient pour le moment entre 22 et 25 % pour les HAPs possédant 4-6 noyaux aromatiques et entre 26 et 31 % pour les HAPs les plus légers.

En vue des futurs prélèvements qui ont pris place lors de la campagne du projet MERMAID (chapitre IV), l'école alsacienne classée parmi les bâtiments à énergie positive a fait l'objet d'une attention particulière. Des 8 environnements, c'est le bâtiment qui a montré les concentrations les plus faibles en termes de concentrations en particules et en HAPs. Ces résultats nous mènent à l'hypothèse que le système de ventilation/ filtration mis en place dans cette école est particulièrement performant. De plus, les résultats obtenus sur une période de prélèvement de 4 jours mènent à la conclusion que cette durée d'échantillonnage est malgré tout une valeur minimale pour quantifier de telles espèces en milieu très peu pollué. Cette durée sera donc celle utilisée dans le bâtiment sélectionné pour la campagne du projet MERMAID. Cette dernière s'étalant sur 3 semaines, il est prévu d'observer les variations temporelles de ces molécules avec une résolution en temps de 3-4 jours. En plus des données en air intérieur, le prélèvement simultané de l'air extérieur avec un 2^{ème} impacteur à cascade pourra permettre de déterminer l'origine des HAPs potentiellement quantifiés.

REFERENCES

- [1] C. Liaud, T. Dintzer, V. Tschamber, G. Trouvé, S. Le Calvé, Particle-bound PAHs quantification using a 3-stages Cascade Impactor in French indoor environments, *Environmental Pollution*. 195 (2014) 64–72.
- [2] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmospheric Environment*. 65 (2013) 205–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.050.
- [3] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhardt, A. Oddoy, H. Rüden, Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area, *Science of The Total Environment*. 326 (2004) 143–149. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.002.
- [4] P.H. Fischer, G. Hoek, H. van Reeuwijk, D.J. Briggs, E. Lebret, J.H. van Wijnen, et al., Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam, *Atmospheric Environment*. 34 (2000) 3713–3722. doi:10.1016/S1352-2310(00)00067-4.
- [5] K. Slezakova, D. Castro, M.C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM10 and PM2.5, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 6376–6382. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.015.
- [6] K.H. Jung, M.M. Patel, K. Moors, P.L. Kinney, S.N. Chillrud, R. Whyatt, et al., Effects of Heating Season on Residential Indoor and Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Black Carbon, and Particulate Matter in an Urban Birth Cohort, *Atmos Environ*. 44 (2010) 4545–4552. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.024.
- [7] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards, *Environment International*. 37 (2011) 383–392. doi:10.1016/j.envint.2010.10.011.
- [8] Y.Y. Naumova, J.H. Offenberg, S.J. Eisenreich, Q. Meng, A. Polidori, B.J. Turpin, et al., Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres, *Atmospheric Environment*. 37 (2003) 703–719.
- [9] Y.Y. Naumova, S.J. Eisenreich, B.J. Turpin, C.P. Weisel, M.T. Morandi, S.D. Colome, et al., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S., *Environmental Science & Technology*. 36 (2002) 2552–2559. doi:10.1021/es015727h.
- [10] I.C.T. Nisbet, P.K. LaGoy, Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 16 (1992) 290–300. doi:10.1016/0273-2300(92)90009-X.
- [11] H.M. Malcolm, S. Dobson, Great Britain. Her Majesty's Inspectorate of Pollution, The Calculation of an Environmental Assessment Level (EAL) for Atmospheric PAHs Using Relative Potencies, 1994.
- [12] 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.

- [13] L.-Y. Lin, I.-J. Liu, H.-C. Chuang, H.-Y. Lin, K.-J. Chuang, Size and composition effects of household particles on inflammation and endothelial dysfunction of human coronary artery endothelial cells, *Atmospheric Environment*. 77 (2013) 490–495.
- [14] J. Pey, B.L. van Drooge, A. Ripoll, T. Moreno, J.O. Grimalt, X. Querol, et al., An evaluation of mass, number concentration, chemical composition and types of particles in a cafeteria before and after the passage of an antismoking law, *Particuology*. 11 (2013) 527–532. doi:10.1016/j.partic.2013.02.007.
- [15] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmospheric Environment*. 65 (2013) 205–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.050.
- [16] D. Castro, K. Slezakova, C. Delerue-Matos, M. da C. Alvim-Ferraz, S. Morais, M. do C. Pereira, Polycyclic aromatic hydrocarbons in gas and particulate phases of indoor environments influenced by tobacco smoke: Levels, phase distributions, and health risks, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 1799–1808. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.01.018.
- [17] K.H. Jung, M.M. Patel, K. Moors, P.L. Kinney, S.N. Chillrud, R. Whyatt, et al., Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort, *Atmospheric Environment*. 44 (2010) 4545–4552. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.024.
- [18] J. Masih, A. Masih, A. Kulshrestha, R. Singhvi, A. Taneja, Characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons in indoor and outdoor atmosphere in the North central part of India, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 190–198. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.12.017.
- [19] K. Slezakova, D. Castro, M.C. Pereira, S. Morais, C. Delerue-Matos, M.C. Alvim-Ferraz, Influence of tobacco smoke on carcinogenic PAH composition in indoor PM10 and PM2.5, *Atmospheric Environment*. 43 (2009) 6376–6382. doi:10.1016/j.atmosenv.2009.09.015.
- [20] C. Li, J. Fu, G. Sheng, X. Bi, Y. Hao, X. Wang, et al., Vertical distribution of PAHs in the indoor and outdoor PM2.5 in Guangzhou, China, *Building and Environment*. 40 (2005) 329–341. doi:10.1016/j.buildenv.2004.05.015.
- [21] T. Ohura, T. Amagai, M. Fusaya, H. Matsushita, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Indoor and Outdoor Environments and Factors Affecting Their Concentrations, *Environmental Science & Technology*. 38 (2004) 77–83. doi:10.1021/es030512o.
- [22] L. Zhu, J. Wang, Sources and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in kitchen air, China, *Chemosphere*. 50 (2003) 611–618. doi:10.1016/S0045-6535(02)00668-9.
- [23] M. Junker, C. Monn, Particulate size distributions and pPAH - concentrations of ETS in a cafeteria before and after smoking ban, *Journal of Aerosol Science*. 29, Supplement 1 (1998) S289–S290. doi:10.1016/S0021-8502(98)00433-9.
- [24] C. Liaud, M. Millet, S. Le Calvé, An analytical method coupling Accelerated solvent Extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of Particle-bound PAHs in Indoor Air sampled with a 3-stages Cascade Impactor, *Talanta*. 131 (2015). doi:10.1016/j.talanta.2014.05.027.

CHAPITRE IV :
Campagne de mesures du
projet MERMAID,
description de l'étude et
résultats

Lors de cette campagne de mesures, qui a été conduite du 14 avril au 6 mai 2014 dans un collège du nord de la France, nos objectifs étaient d'appliquer les 2 méthodes d'échantillonnage et d'analyses précédemment développées pour les COVs d'une part et pour les HAPs d'autre part, afin de déterminer l'évolution temporelle des concentrations de ces espèces en air intérieur. Le but final étant de parvenir à mieux comprendre certains processus physico-chimiques pouvant avoir lieu en air intérieur.

La première partie de ce chapitre présente le projet MERMAID (caractérisation détaillée de l'air intérieur des Bâtiments Basse Consommation par couplage entre Mesures Expérimentales Représentatives et Modélisation Air Intérieur Détaillée) ainsi que les principaux résultats de la précampagne de mesures réalisée par nos collaborateurs dans ce projet dans dix bâtiments dédiés à l'enseignement (école, collège, lycée). Cette pré-étude a abouti sur la sélection d'un Bâtiment Basse Consommation (BBC) considéré comme « standard » dans lequel s'est tenue la 1^{ère} campagne intensive (la 2^{nde} est programmée en février 2015). Dans une deuxième partie sont décrits brièvement nos objectifs spécifiques dans le cadre du projet MERMAID. La troisième partie est, quant à elle, dédiée aux résultats obtenus pour les COVs. Il y sera d'ailleurs discuté des avantages de la méthode mais aussi de ses imperfections qui ont pu être mises en évidence suite à la confrontation de nos résultats avec ceux obtenus par les autres équipes de recherche impliquées dans cette campagne de mesures. Enfin, dans une dernière partie sont présentés les résultats obtenus concernant l'évolution temporelle des concentrations en HAPs associés aux particules de l'air intérieur et extérieur.

IV.1. Présentation du projet MERMAID

Ce paragraphe décrit les objectifs principaux du projet ainsi que les résultats essentiels de la précampagne qui ont conduit au choix du bâtiment d'étude. Enfin, l'accent est mis sur la description de ce bâtiment énergétiquement performant.

Ce projet, qui a débuté en septembre 2012 pour une durée de 3 ans, est supporté par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie (MEDDE) ainsi que par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL. Il est à noter que ce projet réunit un groupe de travail constitué de nombreux chercheurs ; certains possédant une expertise dans le domaine de la métrologie des COVs et des espèces réactives dans l'air, ainsi que des modélisateurs reconnus pour leurs travaux en air intérieur et dans l'atmosphère :

- PC2A : Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, Lille
- EMD-DCE : Mines de DOUAI-Département Chimie et Environnement
- ASPA : Association Agréée pour l'Etude et la Surveillance de la qualité de l'air en Alsace
- LPCA-ICPEES : Equipe de Physico-Chimie de l'Atmosphère de l'Institut de Chimie pour les Procédés, l'Energie, l'Environnement et la Santé (notre équipe)

- LaSIE : Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, La Rochelle
- LIVE : Laboratoire Image Ville Environnement, Strasbourg.

IV.1.1. Contexte général

Dans le chapitre I, il a été montré que la qualité de l'air est devenue, en quelques années, un sujet d'intérêt qui touche tous les publics. En effet, la Qualité de l'Air Intérieur (QAI) demeure un sujet complexe du fait d'un nombre conséquent de polluants aux propriétés variées mais également à cause des processus physico-chimiques qui gouvernent les concentrations des polluants au sein des bâtiments [1]. A titre de rappel, la Figure IV- 1 illustre la réactivité chimique pouvant prendre place en air intérieur.

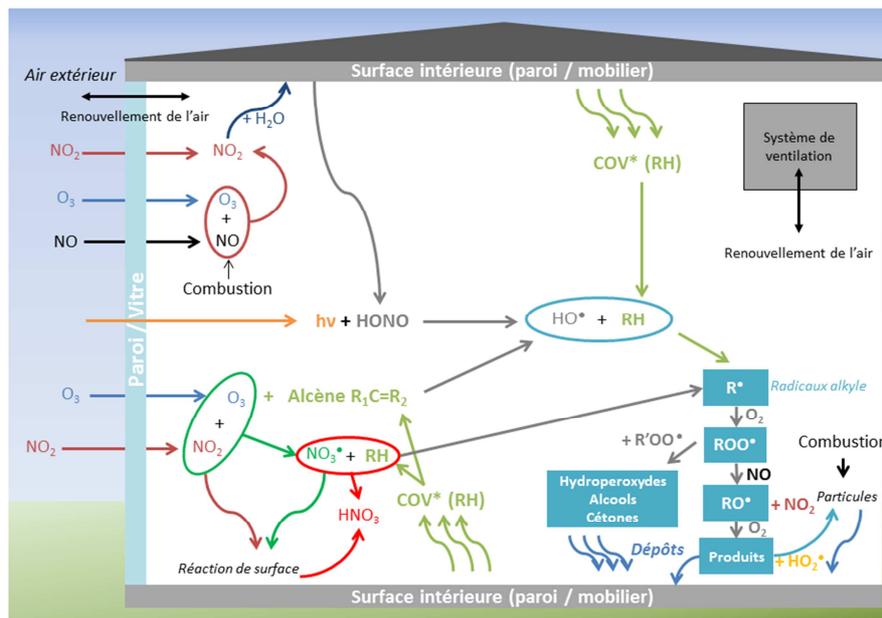


Figure IV- 1 Réactivité chimique en air intérieur [1]

En outre, depuis plusieurs décennies on assiste à la mise en place de nouvelles politiques d'économie d'énergie ayant pour résultat une meilleure isolation des bâtiments ce qui limite les échanges d'air entre l'intérieur et l'extérieur. D'ailleurs, les réglementations thermiques de 2005 et de 2012 [2,3] imposent de nouvelles contraintes pour la construction des bâtiments qui doivent être de moins en moins énergivores (isolation, matériaux, ventilation, récupération de chaleur, etc.). Ces nouvelles pratiques peuvent avoir un impact non négligeable sur les concentrations des polluants en air intérieur et donc sur la santé des occupants. Ainsi, il est judicieux d'effectuer un bilan de la QAI dans les premiers Bâtiments Basse Consommation (BBC) construits. En effet, ces pratiques de constructions novatrices pourraient impacter la qualité de l'air et ainsi s'avérer nuisibles pour la santé et le bien-être des occupants. C'est pourquoi connaître l'impact de ces nouvelles constructions sur la QAI permettrait de valider ces nouvelles constructions ou de corriger des mauvaises pratiques en termes de construction BBC ou encore d'éviter de répandre à grande échelle des problèmes de gestion de la qualité de l'air intérieur.

Dans ce contexte, le projet MERMAID [4] a pour but de mettre en évidence les phénomènes physiques (émission, dépôt, adsorption/désorption) et chimiques (oxydation en phase gazeuse, décomposition de surface, formation de particules) responsables de la présence de polluants en air intérieur dans des BBC non résidentiels. Il vise également à faire progresser la compréhension de ces phénomènes. La particularité de ce projet est qu'il doit s'appuyer à la fois sur des données expérimentales obtenues lors de campagnes de mesures mais aussi sur l'utilisation d'outils de modélisation afin d'évaluer l'importance des différents phénomènes prenant place dans ce type de bâtiment. En d'autres termes, ce projet propose de mesurer expérimentalement les concentrations des polluants dans des BBC de type ERP et d'en modéliser les mécanismes physico-chimiques au travers des interactions entre les polluants de l'air intérieur, des échanges entre environnements intérieur et extérieur et des changements de phase en milieu intérieur (mesures simultanées de la phase gazeuse et particulaire).

Méthodologie envisagée :

1) Afin de choisir un bâtiment considéré comme représentatif, une étude préliminaire a été menée par nos collaborateurs en 2013 au travers d'une précampagne de mesures. Ces travaux ont été conduits dans une dizaine de bâtiments énergétiquement performants afin d'en identifier les polluants majeurs et d'éventuels nouveaux polluants caractéristiques des bâtiments étudiés.

2) Le bâtiment sélectionné sera le lieu de 2 campagnes de mesures intensives afin de quantifier les variations temporelles d'une large gamme d'espèces gazeuses et particulaires présentes en air intérieur et extérieur. Les taux d'émission et les paramètres d'interaction avec les matériaux seront également mesurés.

3) Ces données seront ensuite utilisées dans le modèle qui prendra aussi en compte les processus observés expérimentalement (oxydation, nucléation, photochimie...). L'objectif principal étant d'utiliser ce modèle pour estimer l'impact des différents processus à l'origine de la présence des polluants.

Ce travail de thèse intervient donc au niveau de la deuxième étape de ce projet par notre participation à la 1^{ère} campagne intensive du projet MERMAID.

IV.1.2. Résultats de la précampagne de mesure

IV.1.2.1. Organisation de la précampagne

La précampagne de mesures du projet MERMAID a été réalisée par nos collaborateurs de l'EMD, du PC2A et de l'ASPA durant l'année 2013 dans des ERP répondant aux critères BBC ou équivalents livrés au moins 6 mois avant le début des mesures. Pour cette précampagne 10 bâtiments BBC non résidentiels ont été listés et se répartissent de la manière suivante :

- 4 bâtiments localisés en Alsace dont l'école à énergie positive alsacienne (BEP) qui a fait l'objet de mesures des concentrations en HAPs (cf. chapitre III)
- 6 bâtiments situés dans la région Nord-Pas-de-Calais

Les particularités de chacun des bâtiments sont répertoriées au Tableau IV- 1.

Tableau IV- 1 Caractéristiques des 10 bâtiments présélectionnés. BBC : Bâtiment Basse Consommation, BEP : Bâtiment à Energie Positive, THPE : Très Haute Performance Energétique

Nom	Date de livraison du bâtiment	Région	Type d'ERP	Niveau de performance énergétique	C_{EP}^c (kW.m ⁻² .an ⁻¹)	C_{EP}^c référence (kW.m ⁻² .an ⁻¹)
BBC 1	Sept-2012	Alsace	Ecole ingénieur	Equivalent BBC ^a	50	50
BBC 2	Janv-2013	Nord	Collège	BBC ^a	50	50
BEP	Sept-2012	Alsace	Ecole	Energie positive	44	50
THPE 1	2009	Alsace	Lycée	Equivalent THPE ^b	73	-
THPE 2	Févr-2011	Nord	Collège	THPE ^b	133	166
THPE 3	Août-2011	Nord	Collège	THPE ^b	70	135
THPE 4	Nov-2012	Nord	Collège	THPE ^b	75	164
THPE 5	Nov-2012	Nord	Collège	THPE ^b	90	126
THPE 6	Juin-2010	Nord	Collège	THPE ^b	110	165
THPE 7	2009	Alsace	Collège	Equivalent THPE ^b	-	-

^aLabel Bâtiment Basse Consommation

^bLabel Très Haute Performance Energétique

^cConsommation d'Energie Primaire (somme des consommations du bâtiment en chauffage, refroidissement, éclairage, ventilation, auxiliaires et chauffage d'eau chaude sanitaire)

Lors de cette précampagne, les bâtiments ont été suivis pendant des périodes d'occupation et d'inoccupation des lieux afin de distinguer l'apport du bâti et des occupants. Ces mesures ont été effectuées à la fois en air intérieur et extérieur de manière à évaluer les seuils de concentration en formaldéhyde, CO₂, NO_x, O₃, en de nombreux COVs et en particules. Le dioxyde de carbone, émis par la respiration, n'est pas considéré comme un polluant mais est utilisé comme indice de confinement d'une pièce et fait partie des paramètres de confort (ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) Standard 62-1989). Les paramètres de température, humidité relative et débit d'extraction d'air ont également été relevés. Concernant les COVs investigués, la liste regroupe non seulement les COVs répertoriés par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) mais aussi un certain nombre d'entre eux pouvant être potentiellement présents dans l'air intérieur des BBC. Ainsi, 152 espèces ont été suivies.

Les espèces recherchées ont été prélevées de manière passive sur des cartouches adaptées puis analysées par les membres de l'équipe de l'Ecole des Mines de Douai selon les méthodes suivantes [5]:

- **COVs** : échantillonnage passif sur cartouche Radiello code 145 (tubes de 4,8 mm de diamètre en filet acier inoxydable à la maille 3 × 8 µm, rempli avec 350±10 mg de charbon graphité, le

Carbograph 4, 35-50 mesh). Les COVs sont piégés par adsorption, désorbés par thermodésorption et analysés en GC-MS/FID.

- **Aldéhydes** : échantillonnage passif sur cartouche Radiello code 174 (tubes en filet acier inoxydable 100 mesh rempli de Florisil® et revêtus de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH)). Les aldéhydes réagissent avec la 2,4-DNPH et forment la 2,4-dinitro-phénylhydrazone qu'on peut ensuite extraire avec l'acétonitrile. L'analyse est ensuite réalisée par HPLC-UV [6].
- **NO₂** : échantillonnage passif sur cartouche Radiello code 166 (cartouche en polyéthylène microporeux imbibé de triéthanolamine (TEA) humide). Le NO₂ est chimisorbé par la TEA sous forme d'ions nitrite dosé par la suite par chromatographie ionique.
- **O₃** : échantillonnage passif sur cartouche Radiello code 172 (un tube en polyéthylène microporeux contient du gel de silice revêtu de 4,4'-dipiridyléthylène fermé d'un côté par un bouchon en PTFE). L'exposition du tube à l'air provoque l'ozonolyse en milieu acide du 4,4'-dipiridyléthylène et forme le 4-piridylaldéhyde spécifique à l'ozone. Après exposition, la réaction du produit formé avec le 3-méthyl-4-benzothiazolinone hydrazone (MTBH) forme le MTBH-azide, produit jaune qui sera dosé par spectrophotométrie ($\lambda=430$ nm).

L'humidité relative, la température, les concentrations en CO₂ ont été mesurées par des capteurs. Le débit d'extraction d'air a été mesuré par des appareils de l'ASPA (SwemaFlow). Cette dernière a également fourni des MicroVols (Ecomesure) avec des têtes de prélèvement correspondant aux PM₁₀ et PM_{2,5} pour la détermination des concentrations en particules.

IV.1.2.2. Principaux résultats de la précampagne

Les résultats présentés dans ce paragraphe et qui ont permis la sélection du bâtiment final ont été obtenus par l'EMD [4,5]. Les températures et taux d'humidité relative (RH) mesurés dans les bâtiments candidats étaient, pour la plupart, inclus dans la gamme recommandée des paramètres de confort (T= 18-22 °C ; RH= 40-70 %).

Concernant les concentrations en COVs, le formaldéhyde et le benzène, polluants réglementés, ont été quantifiés à des seuils bien inférieurs aux valeurs guide respectives de 30 et 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'exception du formaldéhyde au collège THPE 4 (37 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La Figure IV- 2 ci-dessous présente les résultats obtenus pour les différentes familles de COVs analysés dans les 10 bâtiments. On peut constater que les COVs les plus abondants sont les aldéhydes et les cétones suivis par les monoaromatiques, à l'exception du benzène. Les alcanes possédant entre 5 et 7 carbones représentent également des proportions non négligeables selon les lieux. Comme le montre la Figure IV- 2, les concentrations mesurées en période d'occupation de la salle de classe sont, dans la plupart des cas, légèrement plus élevées que lors des périodes d'inoccupation.

La campagne de mesures intensive devant être réalisée dans une pièce de l'un de ces 10 bâtiments ; des critères de sélection ont dû être établis afin de faire le choix le plus adapté. Afin de

sélectionner le bâtiment considéré comme le plus représentatif parmi les BBC ou équivalents investigués, il a été décidé de choisir un bâtiment comportant des concentrations en COVs proches de la moyenne des 10 bâtiments candidats, ce qui pouvait exclure de fait les bâtiments comme « THPE 5 » et « BBC 2 ». De plus, l'orientation de la salle de mesure et des critères logistiques ont également été pris en compte afin d'assurer l'accessibilité du matériel parfois lourd et imposant.

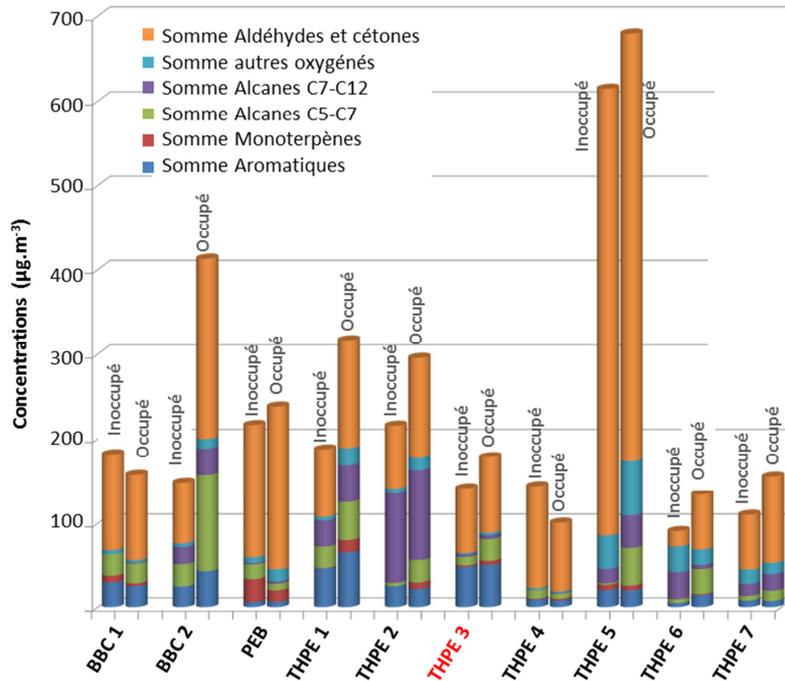


Figure IV- 2 Résultats de la précampagne dans les 10 bâtiments - Résultats par famille sur 152 COVs quantifiés en équivalent toluène (graphique adapté des résultats obtenus par l'EMD [5])

Parmi les 10 bâtiments présentés, c'est finalement le collège THPE 3, localisé à Maubeuge, dans le nord de la France qui a été considéré comme le bâtiment représentatif pour l'étude, son exposition plein sud pouvant favoriser les réactions photochimiques. De plus, cette construction récente est totalement adaptée à la mise en place du matériel (terrasse extérieure, ascenseur, etc.).

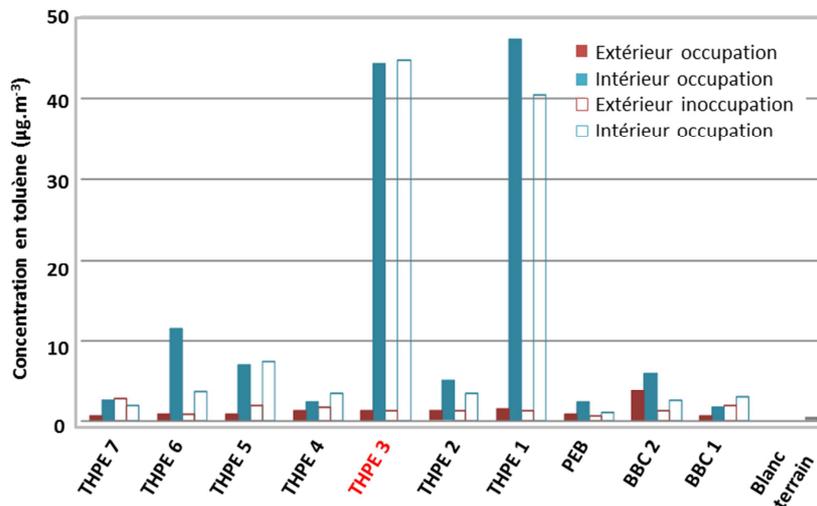


Figure IV- 3 Résultats de la précampagne obtenus pour le toluène dans les 10 bâtiments (graphique adapté des résultats obtenus par l'EMD [5])

Toutefois, comme le montre la Figure IV- 3, des concentrations en toluène, bien supérieures aux moyennes des autres bâtiments, atteignant $44,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été retrouvées. Lors de la campagne intensive, il s'agira de tracer l'origine de ce polluant dont la source est intérieure comme l'illustre la valeur du rapport $[\text{Toluène}]_{\text{Intérieur}}/[\text{Toluène}]_{\text{Extérieur}} = 34$.

IV.1.3. Choix du bâtiment d'étude : le collège THPE 3, Maubeuge, France, un bâtiment énergétiquement performant

IV.1.3.1. Description du bâtiment

Localisé dans le nord de la France, dans un quartier résidentiel de Maubeuge (31 100 habitants, 18,9 km²), ce collège a été construit avec des matériaux respectant l'environnement et la santé. Son isolation soignée ainsi que ses systèmes de récupération de l'eau de pluie, de la chaleur du bâtiment et de l'énergie solaire lui confère le label THPE (Très Haute Performance Energétique, consommation < 20 % par rapport à la valeur de référence). Ci-dessous, en Figure IV- 4, sont présentés une illustration et la localisation du collège.



Figure IV- 4 Photographie et localisation du collège THPE 3, France

Ce bâtiment énergétiquement performant est conçu avec une étanchéité renforcée. Ainsi, il est essentiel d'utiliser un système de ventilation contrôlée efficace afin d'assurer une atmosphère saine à l'intérieur du collège. En effet, un certain nombre d'études récentes a mis en évidence que les concentrations en polluants dans les écoles étaient élevées à cause de l'utilisation de systèmes de ventilation insuffisants voire inadaptés ayant pour effet la diminution des performances de travail des élèves [7–10]. D'ailleurs, Mumovic et *al.* se sont intéressés à la QAI de 9 écoles nouvellement construites en Angleterre et en particulier à la comparaison de leur systèmes de ventilation. Ils ont montré que les salles de classe possédant un système mécanique étaient bien mieux ventilées que celles possédant un système de ventilation naturelle qui montre d'importantes variations de la concentration en CO₂ [10]. Pour ce faire au collège THPE 3, un système de ventilation double flux avec échangeur thermique contribue aux économies de chauffage mais également au confort et à la QAI. Son principe de fonctionnement est décrit en Figure IV- 5. De l'air neuf provenant de l'extérieur « croise » de l'air vicié par le biais d'un échangeur de chaleur ; il va ainsi être réchauffé par cet air

chaud « repris » avant d'être insufflé dans les pièces. Lorsqu'il entre dans le système, l'air extérieur est premièrement filtré sur un filtre de type G4, filtre grossier qui permet d'éviter l'entrée des particules grossières (poussières, pollens). Les filtres G4 sont en effet adaptés pour la préfiltration de l'air neuf ainsi qu'à la filtration de l'air repris (cf. Figure IV- 5). Avant d'être insufflé dans les pièces, l'air est ensuite filtré sur un filtre fin de type F7 permettant de retirer l'essentiel des particules submicroniques. Ces filtres sont issus de la classification par la norme européenne NF EN 779:2012 relative aux « filtres à air de ventilation générale pour l'élimination des particules et à la détermination des performances de filtration ».

Afin de maximiser les économies d'énergie, il est à noter que le collège THPE 3 utilise un système de programmation du système de ventilation ; ainsi cette dernière est arrêtée lors des périodes d'inoccupation des salles de classe (nuits, weekends, congés scolaires et périodes de récréation). Dans ce collège, l'air est renouvelé environ 2 fois par heure. La connaissance de ces éléments est essentielle car ils seront à prendre en compte dans l'interprétation des résultats obtenus lors de nos prélèvements.

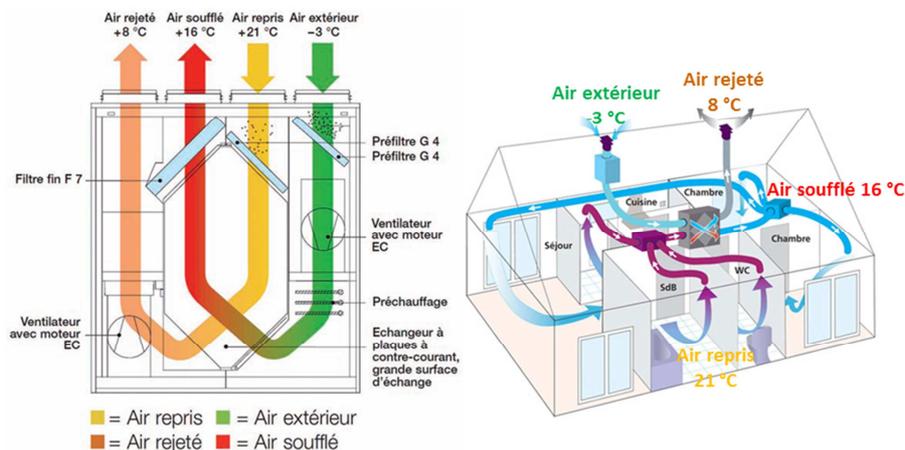


Figure IV- 5 Principe de fonctionnement de la ventilation double flux avec échange de chaleur (source modifiée à partir de <http://www.energievie.info/>)

IV.1.3.2. Connaissance de la QAI du collège : résultats de la précampagne

Lors de la précampagne, les paramètres de confort du collège THPE 3 étaient de 19,3 °C pour un taux d'humidité de 37,9 % [5]. Notez que ce RH moyen se situe dans le domaine étudié avec les tubes de type Air Toxic par la méthode TO-17 de l'US-EPA (voir p.66). 30 COVs ont été quantifiés à des seuils de concentration supérieurs à 1 µg.m⁻³. Le Tableau IV- 2 regroupe les données fournies par l'EMD au collège THPE 3 lors de la précampagne de mesures en périodes d'occupation (8 au 12 avril 2013) et d'inoccupation (15 au 19 avril 2013), en air intérieur et extérieur.

L'observation des concentrations des aldéhydes et des cétones, mis à part le benzaldéhyde présent en très faibles concentrations (<0,5 µg.m⁻³), met en évidence des concentrations supérieures à 1 µg.m⁻³ atteignant même jusqu'à 27,9 µg.m⁻³ pour l'acétone en période d'occupation. Le composé majoritaire reste le formaldéhyde avec des concentrations de l'ordre de 20 µg.m⁻³. Comme le montre

le Tableau IV- 2, les aldéhydes et les cétones sont très peu présents en air extérieur ce qui traduit que les sources d'émission de ces composés carbonylés sont internes à la salle de classe. Cette observation est identique pour les monoaromatiques même si les concentrations sont beaucoup plus faibles variant entre 0,5 et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, à l'exception du toluène. Mis à part l'acétone, l'isopentane, et la 2-butanone on constate que les concentrations en COVs ne varient pas significativement entre les 2 périodes de mesures. Ainsi, pour ces 3 COVs les sources sont à la fois liées aux occupants et au bâti. En ce qui concerne l'alpha-pinène et le d-limonène, leurs valeurs restent relativement faibles variant du simple au double entre les périodes d'inoccupation et d'occupation de la salle.

Tableau IV- 2 Concentrations des espèces mesurées (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) au collège THPE 3 lors de la précampagne (tableau adapté des résultats obtenus par l'EMD [5])

	C ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Période	Période	Période	Période
		d'inoccupation	d'occupation	d'inoccupation	d'occupation
		Intérieur		Extérieur	
	COV totaux	139,7	178,1	<i>Non précisé</i>	<i>Non précisé</i>
<i>Aldéhydes / cétones</i>	<i>Formaldéhyde</i>	25,3	20,3	1,9	1,8
	<i>Acétaldéhyde</i>	3,2	4,1	1,4	1,5
	<i>Propanal</i>	1,0	1,4	0,6	0,6
	<i>Acroléine</i>	10,1	7,4	0,8	0,7
	<i>Acétone</i>	16,1	27,9	2,9	2,6
	<i>2-Butanone</i>	8,3	14,7	2,9	3,9
	<i>Pentanal</i>	2,8	4,8	1,0	0,7
	<i>Hexanal</i>	8,7	8,5	1,4	0,9
	<i>Benzaldéhyde</i>	0,3	0,2	n.d	n.d
<i>Monoaromatiques</i>	<i>Benzène</i>	0,6	1,0	0,8	0,9
	<i>Toluène</i>	44,5	44,3	1,2	1,3
	<i>m,p-Xylènes</i>	1,2	2,5	1,1	0,9
	<i>Ethylbenzène</i>	1,4	1,1	0,4	0,4
	<i>o-Xylène</i>	0,8	0,9	0,4	0,3
	<i>Styrène</i>	0,5	0,6	0,2	0,2
	<i>1,2,4-Triméthylbenzène</i>	0,9	2,0	0,3	0,2
	<i>1,4-Dichlorobenzène</i>	n.d	n.d	n.d	n.d
<i>Alcanes</i>	<i>Décane</i>	1,8	2,9	0,3	0,1
	<i>Undécane</i>	1,2	1,8	0,6	0,1
	<i>Isopentane</i>	< LOQ	4,5	<i>Non précisé</i>	<i>Non précisé</i>
	<i>Cyclopentane</i>	< LOQ	7,6	<i>Non précisé</i>	<i>Non précisé</i>
	<i>Méthylcyclohexane</i>	< LOQ	2,3	<i>Non précisé</i>	<i>Non précisé</i>
<i>Autres COVs</i>	<i>Alpha-pinène</i>	1,2	3,4	n.d	n.d
	<i>d-Limonène</i>	0,6	1,5	n.d	n.d
	<i>2-Méthylpropanol</i>	4,2	2,8	<i>Non précisé</i>	<i>Non précisé</i>
	<i>2-Butoxy-ethanol</i>	0,4	1,3	n.d	n.d
	<i>1-Métoxy-propanol</i>	1,1	1,7	n.d	n.d
	<i>Trichloroéthène</i>	n.d	n.d	n.d	n.d
<i>Autres</i>	<i>Tétrachloroéthène</i>	n.d	1,2	n.d	n.d
	<i>NO₂ (ppb)</i>	1,9	3,1	2,2	2,6
	<i>O₃</i>	2,0	4,1	75,7	58,4
	<i>PM_{2,5}</i>	17,6	23,2	11,0	11,4
	<i>PM₁₀</i>	9,5	15,4	22,7	26,6

n.d : non détecté

Les concentrations en particules obtenues avec les MicroVols montrent, quant à elles, des incohérences puisque les concentrations en PM_{10} sont inférieures à celles des $PM_{2,5}$ en air intérieur quel que soit la période. De plus, il est surprenant d'obtenir des concentrations en air intérieur bien plus importantes qu'en air extérieur pour les $PM_{2,5}$. Il est donc difficile de conclure quant à cette observation, ces valeurs ont d'ailleurs été invalidées par l'ASPA.

L'ensemble de ces résultats fournis par l'EMD a permis de sélectionner ce bâtiment considéré comme standard. Un large panel de données sur les différents COVs est à présent à disposition et a permis, lors du développement des méthodes COVs et HAPs de centrer les validations sur les concentrations que l'on peut potentiellement retrouver dans ce collège. Les résultats qui suivent dans les paragraphes ci-dessous ont tous été obtenus lors de la campagne de mesures intensive qui s'est déroulée dans une des salles de travaux pratiques de sciences physiques du collège.

IV.2. Objectifs dans le cadre du projet MERMAID

IV.2.1. Mesures des concentrations en COVs

La participation à cette campagne de mesures a pour but de valider à la fois la méthode de prélèvement et la méthode d'analyse développée pour les 52 COVs qui a été exposée dans le chapitre II. Le préleveur 20 voies a été utilisé pour la détermination des variations temporelles des concentrations en COVs. Le préleveur 2 voies a, quant à lui, été utilisé à la fois pour effectuer des duplicats de prélèvement en air intérieur et extérieur qui seront thermodésorbés puis analysés en GC-MS mais également pour réaliser des prélèvements au niveau de la ventilation qui seront analysés en ATD-GC-FID. Etant donné le nombre de tubes à disposition (120 tubes fabriqués), il est envisagé de prélever l'air intérieur toutes les 2 heures la journée et toutes les 4h durant la nuit et les weekends.

IV.2.2. Mesures des concentrations en HAPs : comparaison intérieur/extérieur

En ce qui concerne la détermination des concentrations en HAPs adsorbés aux particules de l'air, nos objectifs sont les suivants :

- Comparer les concentrations intérieur / extérieur afin d'essayer d'en déterminer les sources ;
- Déterminer les variations temporelles des concentrations en HAPs en prélevant les particules de l'air avec un pas de temps de 3 à 4 jours sur toute la durée de la campagne de mesures ;
- Comparer les résultats obtenus avec l'impacteur à cascade à ceux obtenus par des MicroVols.

Pour ce faire, l'ASPA a mis à notre disposition 6 MicroVols ainsi que 4 têtes de prélèvement $PM_{2,5}$ et 2 têtes de prélèvement PM_{10} . Ainsi, 2 MicroVols $PM_{2,5}$ et un MicroVol PM_{10} ont été déployés dans la salle de mesure en air intérieur tandis que les 3 autres préleveurs ont été déployés sur la

terrasse du collège, en air extérieur. En plus de l'impacteur à cascade DEKATI PM-10/PM-2,5/PM-1 fonctionnant à $0,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ placé en air extérieur, un 2^{ème} impacteur de la même marque et doté des mêmes plateaux d'impaction a été utilisé en air intérieur dans la salle de classe. En revanche, ce dernier fonctionne à un débit de $1,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ également régulé par un rotamètre. La Figure IV- 6 permet d'illustrer le positionnement de ces différents appareils.

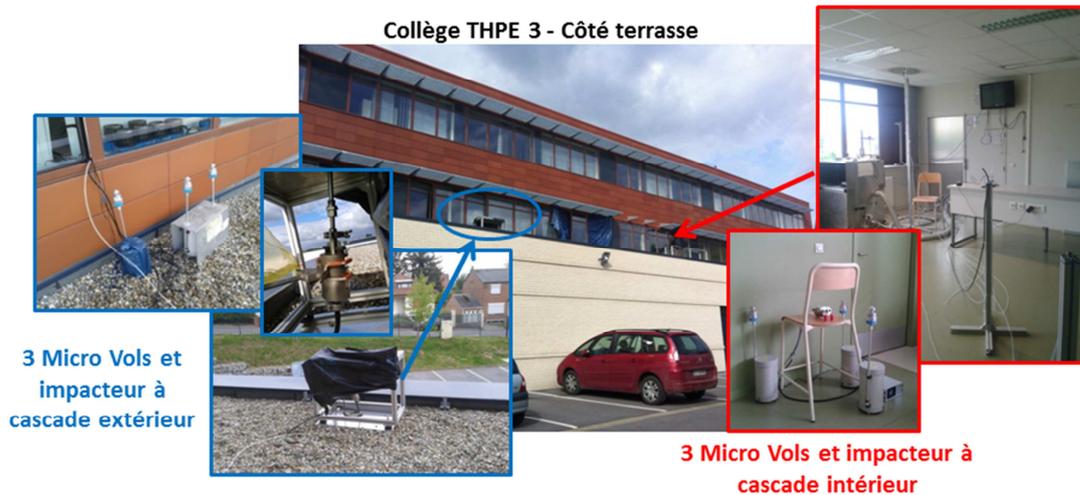


Figure IV- 6 Photographies des préleveurs de particules placés à l'extérieur (bleu) et à l'intérieur (rouge) lors de la campagne MERMAID

IV.2.3. Organisation de la 1^{ère} campagne intensive du projet

Lors de cette 1^{ère} campagne, de nombreuses techniques analytiques de pointe ont été utilisées conjointement. Certaines de ces techniques ont l'avantage de posséder une haute résolution en temps (obtention d'un résultat toute les 10 à 60 min) et de donner ainsi des résultats de manière quasi-instantanée. Les objectifs étaient de mesurer les concentrations en continu en air intérieur (salle de classe), en air extérieur ainsi que d'évaluer l'efficacité de la ventilation (soufflage).

Le Tableau IV- 3 ci-dessus présente toutes les composantes analytiques déployées lors de cette campagne ainsi que le ou les paramètres qu'elles permettent de mesurer. Il est à noter que le but de ce paragraphe n'est ni de décrire avec précision l'ensemble des composantes qui ont permis de réaliser la campagne, ni d'établir un catalogue des outils analytiques présents et de leur principe, mais plutôt de situer nos méthodes dans le contexte de ce projet afin de pouvoir comprendre à quel niveau les techniques utilisées et développées dans ce travail de thèse sont intervenues.

Comme le montre ce tableau, l'EMD procède à l'analyse des COVs soit par ATD-GC-FID en utilisant le mode on-line [11] de l'appareil avec un pas de temps d'une heure, soit par PTR-MS avec un pas de temps de 10 min. Comme nombre de ces COVs sont des espèces communes aux nôtres, il est prévu de confronter nos valeurs à celles obtenues par ces différents instruments lors de l'interprétation de nos résultats sur les COVs. Cela dans le but de mettre en évidence les points positifs de notre méthode et les éventuels dysfonctionnements qui pourraient s'être produit.

Tableau IV- 3 Instruments déployés durant la campagne

	Groupe	Résolution en temps	Prélèvement d'air
Mesure de COVs			
GC-FID « on-line »	EMD	1h	intérieur/soufflage
PTR-MS	EMD	10 min	intérieur/soufflage
Préleveur 20 voies	ICPEES	2 à 4h	intérieur
Préleveur 2 voies	ICPEES	2 à 4h	soufflage/extérieur
Analyseur BTEX	PC2A	10 min	intérieur/soufflage/extérieur
Mesure d'O₃, NO_x, CO, CO₂			
Analyseurs	PC2A/ICPEES	1 min	intérieur/soufflage
Mesure formaldéhyde (HCHO)			
Analyseurs	ICPEES	10 min	intérieur/soufflage
Mesure paramètres de confort (T,RH)			
Sondes	ICPEES/PC2A	10 min	intérieur/extérieur/salle appareils
Mesure radicaux HO[•] et HO₂[•]			
FAGE (Fluorescence Assay by Gas Expansion)	PC2A	1 min	intérieur
Mesure des particules			
SMPS (<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>)	PC2A	120 s	intérieur/soufflage
APS (<i>Aerosol Particle Sizer</i>)	PC2A	120 s	intérieur/soufflage
Impacteurs à cascade et MicroVols	ICPEES	3-4 jours	intérieur/extérieur
Mesure des radiations solaires			
Spectroradiomètre	Matériel prêté	-	intérieur

La Figure IV- 7 ci-dessous illustre la mise en œuvre de la campagne intensive et toutes les composantes qui ont interagis ensemble ainsi que leur disposition dans la salle.

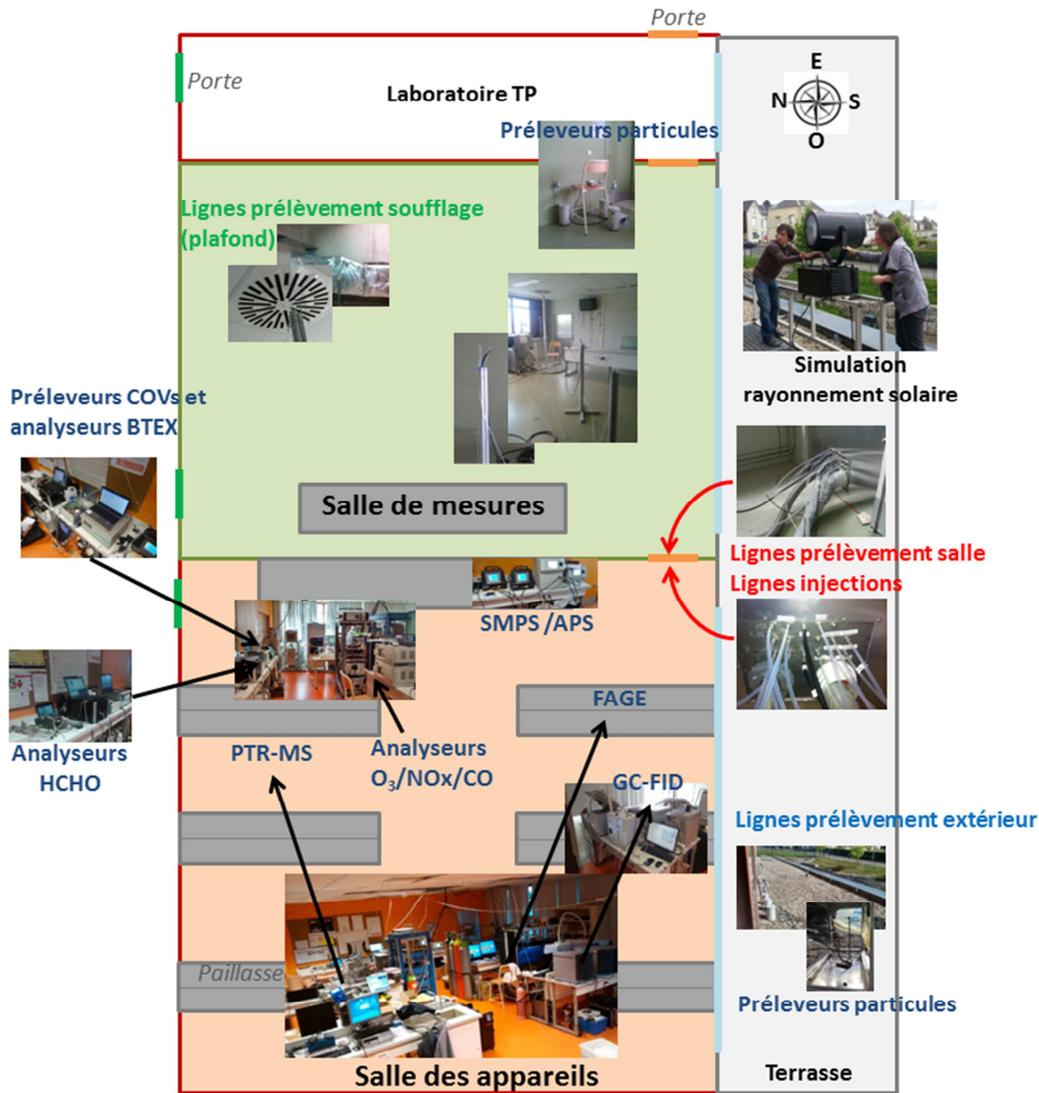


Figure IV- 7 Organisation de la 1^{ère} campagne intensive et description schématique du positionnement des différents outils analytiques dans les salles du collège à disposition

Afin de tenter de mettre en évidence la réactivité chimique pouvant prendre place en air intérieur qui peut se traduire par une évolution des concentrations en COVs au cours du temps ainsi que de l'éventuelle formation de nouvelles espèces ou de particules ; différentes conditions expérimentales à appliquer ont été définies. Ainsi, durant la 1^{ère} semaine de campagne, des conditions de ventilation normales et aucune injection ont été opérées durant les prélèvements afin d'acquérir un ensemble de données de base. A partir de la 2^{ème} semaine de campagne, des conditions dites « forcées » ont été mises en œuvre et les concentrations des espèces injectées sont représentatives des niveaux de concentration réels retrouvés. Ci-dessous sont listées les différentes conditions forcées qui ont été opérées :

- (1) Injection de 1000 ppm de CO₂ pour déterminer le taux de renouvellement de l'air en conditions de ventilation normale et réduite ;

- (2) Injection de 50 ppb de NO₂ pour mesurer la vitesse de dépôt dans la pièce ;
- (3) Injection de 50 ppb de NO₂ + lumière artificielle (spectre solaire) pour étudier les phénomènes de photolyse ;
- (4) Application d'un produit ménager riche en d-limonène (code ADOQ 50) sélectionné parmi la liste de produits ménagers testés dans le projet ADOQ [12] (Activités Domestiques et Qualité de l'Air Intérieur ; dans le cadre du programme PRIMEQUAL mis en œuvre par le Ministère de l'écologie et du développement durable et par l'ADEME) et injection d'ozone en conditions de ventilation réduite correspondant aux conditions de nettoyage des salles de classe afin d'observer la formation de particules (le d-limonène génère des particules en présence d'ozone).

Dans ce travail, seul le dernier cas de figure sera détaillé par la suite car il avait un impact potentiel sur les concentrations en COVs et en particulier en terpènes.

Cette présentation succincte de la mise en œuvre de la campagne de mesures devrait permettre de comprendre comment se sont accordées les différentes composantes pour effectuer leurs prélèvements. Dans un souci de faciliter l'interprétation et la comparaison des résultats, les différents outils analytiques ont débuté leurs prélèvements au même moment.

IV.3. Détermination des variations temporelles des concentrations en COVs

Lors de la campagne de mesures (du 21 avril au 4 mai 2014) nous avons réalisé 117 prélèvements d'air dans la salle de classe, 14 prélèvements en air extérieur et 14 prélèvements au niveau du soufflage. L'ensemble de ces 145 prélèvements a été analysé en ATD-GC-FID. 14 duplicats en air intérieur, à raison de 2 par jour à l'exception des périodes de weekends, ont été effectués avec le préleveur 2 voies et analysés en ATD-GC-MS. En air extérieur, 13 duplicats ont été réalisés et analysés en ATD-GC-MS. Il est à noter qu'aucun réplicat de soufflage n'a été effectué sur l'hypothèse que la nature des COVs présents au soufflage était identique à celle de l'air intérieur. Nous avons donc préféré conserver l'ensemble des échantillons provenant du soufflage pour la quantification. En revanche, une saturation du détecteur a été observée sur la quasi-totalité du chromatogramme dans l'ensemble des tubes prélevés entre le 2 et le 4 mai conduisant à la perte de 18 échantillons. De plus, suite à la comparaison de nos données avec les résultats obtenus par l'EMD sur les systèmes « on-line » GC-FID et PTR-MS, 14 prélèvements supplémentaires ont été invalidés en raison d'écarts trop importants conduisant à une perte d'échantillons totale s'élevant à 28 %. Il est probable que ces prélèvements n'aient pas fonctionné à cause d'erreurs introduites par l'inhomogénéité des tubes fabriqués. En effet, un mauvais tassement de l'adsorbant dans les tubes peut créer des chemins préférentiels qui mènent à un piégeage inadéquat. D'ailleurs, Tipler et *al.* recommandent de tester l'impédance des tubes car des résultats imprécis sont indicateurs du mouvement de l'adsorbant à l'intérieur du tube [13].

Dans les paragraphes suivants sont présentés les résultats généraux obtenus pour l'ensemble des COVs. Les résultats traitant des variations temporelles sont, quant à eux, présentés selon la famille chimique. Dans les différentes parties qui suivent et dans un souci de comparaison, ces données sont confrontées dès que possible à celles des autres équipes de recherche impliquées dans cette campagne d'une part, et d'autre part aux valeurs de la littérature. Dans le cas où les résultats attendus n'ont pas été obtenus, une recherche bibliographique a été effectuée afin de tenter de trouver des explications quant aux problèmes observés.

IV.3.1. Résultats généraux

Le Tableau IV- 4 ci-dessous regroupe les valeurs des concentrations mesurées en air intérieur exclusivement pour la majeure partie des 52 COVs de la méthode développée. Ces valeurs sont des moyennes arithmétiques obtenues sur l'ensemble des 2 semaines de campagne à l'exception du PTR-MS où les valeurs sont fournies entre le 21 et le 29 avril. Une comparaison avec les valeurs fournies par le GC-FID en mode « on-line » de l'EMD est également présentée. Il est à noter que certains COVs ou famille de COVs ont été volontairement éliminés des résultats suite à leur comparaison avec les valeurs déterminées par nos collaborateurs de l'EMD. Ainsi, les résultats qui concernent les concentrations en alcanes et alcènes possédant 2 ou 3 atomes de carbones ne figurent pas dans ce tableau. De plus, il a été montré au chapitre II que le prélèvement n'est pas adapté pour le piégeage des composés en C₂ ; ce qui s'est révélé être le cas expérimentalement. Les résultats obtenus pour les composés carbonylés ne figurent pas non plus dans ce tableau ; les raisons de ce choix font l'objet du paragraphe IV.3.4 qui traite des problèmes rencontrés pour les aldéhydes et les cétones. Enfin, les résultats obtenus en air intérieur, en air extérieur et au niveau du soufflage pour le benzène ont aussi été invalidés car le benzène co-élue, dans notre cas, avec une espèce inconnue en GC-FID, rendant sa quantification impossible.

En accord avec les résultats de la précampagne montrant des seuils de concentrations faibles voire nuls en tri- et tétrachloroéthène, ces molécules n'ont jamais été détectées. Il en est de même pour le chlorobenzène. Les monoaromatiques chlorés, quantifiés par notre méthode, ont été retrouvés à des niveaux de concentration surprenants mais aucune comparaison avec d'autres systèmes n'a pu être effectuée. En effet, les moyennes arithmétiques et les intervalles respectifs mesurés pour le 1.3-dichlorobenzène, le 1.4-dichlorobenzène et le 1.2-dichlorobenzène sont de 4,14 (n.d-13,70) µg.m⁻³ ; 6,80 (n.d-17,70) µg.m⁻³ et 0,79 (n.d-2,57) µg.m⁻³. La raison évoquée ici pour expliquer une telle valeur de 1.4- dichlorobenzène est que cette molécule co-élue avec le n-décane en FID. Etant donné que le n-décane a été détecté plusieurs fois en MS, il est probable que la concentration en 1.4-dichlorobenzène soit largement surestimée. Toutefois, aucune explication quant à la présence des 2 autres isomères du dichlorobenzène ne peut être avancée si ce n'est la présence d'un artefact qui biaise la quantification. En effet, les isomères du dichlorobenzène ont déjà été quantifiés dans des écoles aux Etats-Unis mais les concentrations étaient beaucoup plus faibles, de l'ordre de 0,5 µg.m⁻³ [14,15]. Une étude récente

dans 3 écoles turques [16] a montré des niveaux de concentration similaires en 1,3 et 1,4-DCB atteignant respectivement 3 et 8,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Néanmoins, dans nos prélèvements, ces molécules ont été retrouvées de manière assez ponctuelle et détectées assez rarement en spectrométrie de masse. Ces résultats sont donc à considérer avec précautions. Il en est de même pour le 1,2,4-trichlorobenzène qui n'a pratiquement jamais été détecté.

Tableau IV- 4 Concentrations en COVs mesurées dans la salle de mesure et comparaisons à celles déterminées par nos collaborateurs

Composé	Cette étude du 21 avril au 4 mai ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			PTR-MS EMD ^a du 21 au 29 avril ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			GC-FID on-line EMD du 21 avril au 5 mai ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)		
	Moyenne	min	max	Moyenne	min	max	Moyenne	min	max
<i>Benzène</i>	<i>résultats invalidés</i>			1,43	0,80	2,80	0,67	0,35	1,31
<i>Toluène</i>	38,3	0,2	109,5	56,7	13,4	99,8	57,2	12,4	115,0
<i>Ethylbenzène</i>	0,46	n.d	2,47				0,67	0,22	3,06
<i>m+p-Xylènes</i>	0,69	n.d	4,72	3,93 ^b	1,91 ^b	17,19 ^b	1,86	0,61	9,47
<i>o-Xylène</i>	0,55	n.d	3,12				0,92	0,26	4,23
<i>Styrène</i>	0,36	n.d	1,42		n.m		0,15	0,02	2,94
<i>1,3,5-TMB</i>	0,32	n.d	1,02		n.m				
<i>1,2,4-TMB</i>	0,84	n.d	1,88		n.m				
<i>1,2,3-TMB</i>	0,44	n.d	2,09		n.m		0,10	0,01	0,23
<i>Chlorobenzène</i>	n.d	n.d	n.d		n.m				
<i>1,3-DCB</i>	4,14	n.d	13,7		n.m				
<i>1,4-DCB</i>	6,80 ^e	n.d	17,7 ^e		n.m				
<i>1,2-DCB</i>	0,79	n.d	2,57		n.m				
<i>1,2,4-TCB</i>	0,02	n.d	0,36		n.m				
<i>Alpha-pinène</i>	2,57 ^g	0,73 ^g	4,42 ^g				0,88	0,27	1,55
<i>Camphène</i>	0,25	n.d	1,23				0,11 ^d	0,02 ^d	0,39 ^d
<i>Bêta-pinène</i>	0,07	n.d	0,39	8,44 ^c	3,25 ^c	115,7 ^c	1,46 ^f	0,31 ^f	3,45 ^f
<i>3-Carène</i>	0,39	n.d	1,26						
<i>d-Limonène</i>	1,53	n.d	32,6				0,11	0,03	1,02
<i>Isobutane</i>	0,97	0,18	7,32		n.m		1,16	0,35	9,88
<i>Isopentane</i>	2,20	n.d	8,16		n.m		2,03	0,26	16,7
<i>n-Hexane</i>	1,14	n.d	12,6		n.m		0,67	0,08	2,33
<i>Isooctane</i>	0,18	n.d	2,60		n.m		0,14	0,02	2,41
<i>n-Heptane</i>	0,30	n.d	1,08		n.m		0,39	0,14	1,67
<i>Octane</i>	0,59	n.d	1,64		n.m		0,64	0,17	1,43
<i>Undécane</i>	1,96	n.d	5,50		n.m		5,33	1,37	11,1
<i>n-Butane + Cis-2-Butène (ppb)</i>	3,96	0,37	28,02		n.m		3,33	1,01	57,5
<i>n-Pentane + Cis-2-pentène (ppb)</i>	1,28	n.d	2,85		n.m		0,41	0,09	2,26
<i>1-Butène</i>	0,75	n.d	2,51		n.m		0,23	0,03	1,45
<i>1.3-Butadiène</i>	0,11	n.d	3,62		n.m		0,08	0,01	0,19
<i>Trans-2-butène</i>	0,16	n.d	3,92		n.m		0,19	0,08	0,32
<i>1-Pentène</i>	0,12	n.d	0,59		n.m				
<i>Isoprène</i>	0,21	n.d	1,14	4,06	1,95	5,66	0,28	0,01	2,25
<i>Trans-2-pentène</i>	0,01	n.d	0,06		n.m		0,53	0,36	0,72
<i>1-Hexène</i>	0,09	n.d	0,49		n.m		0,04	0,02	0,41
<i>Trichloroéthène</i>	n.d	n.d	n.d		n.m				
<i>Tetrachloroéthène</i>	n.d	n.d	n.d		n.m				

^aRésultats sur la période du 21 au 29 avril 2014

^bSomme des aromatiques en C8 (Ethylbenzène et xylènes)

^cSomme des monoterpènes

^dCamphène+1.3.5-TMB converti en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec la masse moléculaire des terpènes

^eCoélution avec le n-décane

^fBêta-pinène+1.2.4-TMB+n-décane converti en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec la masse moléculaire des terpènes

^gCoélution avec le benzaldéhyde

n.d : non détecté

n.m : non mesuré

Les résultats obtenus pour les composés monoaromatiques sont globalement du même ordre de grandeur que les valeurs fournies par les 2 autres systèmes de l'EMD. Si l'on considère le toluène, seul polluant très majoritaire, la concentration moyenne déterminée par notre méthode est de $38,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ variant entre $0,2$ - $109,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ alors qu'elle varie entre $13,4$ et $99,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec le PTR-MS et entre $12,3$ et $150,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le GC-FID en mode « on-line ». Ces valeurs sont en parfait accord avec celle déterminée lors de la précampagne ($44,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en période d'inoccupation). Il en est de même pour l'éthylbenzène, le styrène et les xylènes même si les valeurs retrouvées par notre méthode semblent sous-estimées par rapport aux systèmes de l'EMD. La sous-estimation des concentrations du styrène et du o-xylène peut s'expliquer par la présence de l'heptaldéhyde qui a été détecté en faibles quantités en MS à plusieurs reprises. A titre de rappel, cette molécule élue entre le styrène et le o-xylène avec la méthode ATD-GC-FID ce qui mène à forcer l'intégration des aires à la ligne de base (on perd ainsi une part de la surface du pic à intégrer).

En ce qui concerne les terpènes, nos résultats ne seront que difficilement comparables à ceux des autres méthodes car le PTR-MS permet d'obtenir un résultat sur la somme de l'ensemble des monoterpènes tandis que le GC-FID (EMD, Douai), dans sa configuration « on-line », requiert l'utilisation d'une membrane en Nafion pour sécher l'échantillon d'air ce qui engendre une perte non négligeable des terpènes. Ceci explique pourquoi nos valeurs sont supérieures à celles mesurées par l'EMD, à l'exception du bêta-pinène. Les concentrations en terpènes obtenues par notre méthode varient entre des valeurs sous la limite de détection et $32,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le d-limonène. Cette dernière a été atteinte le jour de l'utilisation du produit d'entretien riche en cette molécule (code ADOQ 50) lors des tests effectués en conditions forcées. Le d-limonène atteint autrement une concentration moyenne de l'ordre de $1,12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (si on exclut la valeur maximale) en accord avec la valeur déterminée en période d'occupation lors de la précampagne de $1,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'alpha-pinène, quant à lui, a été quantifié à des concentrations variant entre $0,7$ et $4,4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mais cette molécule co-élue dans notre méthode avec le benzaldéhyde qui a été régulièrement détecté en MS. La concentration en benzaldéhyde a été estimée à $0,55$ (n.d-2,96) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'aide de cartouches de DNPH suivie d'une analyse par HPLC-UV ce qui fait du benzaldéhyde un composé non négligeable et par conséquent biaise les résultats. Les autres terpènes ont été détectés de manière ponctuelle à des niveaux très faibles, surtout dans le cas du bêta-pinène dont la concentration maximale est de $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les alcanes ont également été détectés à des niveaux de concentration assez faibles mais en cohérence avec les résultats donnés par le GC-FID en mode « on-line ». Les concentrations moyennes varient respectivement de $0,18$ à $2,20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le n-heptane et l'isopentane et sont en accord avec les valeurs retrouvées lors de la précampagne. La concentration de l'isopentane durant la précampagne variait en effet de 0 à $4,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Cependant, les concentrations retrouvées par notre méthode pour le n-hexane sont surestimées par rapport à celles trouvées par l'EMD ; cela est dû en grande partie à des contaminations de certains de nos tubes avec ce solvant. D'autre part, on peut constater que nos

valeurs de concentrations pour le undécane semblent être sous-estimées puisqu'elles sont en moyenne de $1,96 \mu\text{g.m}^{-3}$ contre $5,33 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour le GC-FID en mode « on-line ». Cette observation sera discutée plus en détails au regard des variations temporelles obtenues pour cette molécule au paragraphe IV.3.5. Notons que la concentration en undécane mesurée lors de la précampagne de 2013 était de l'ordre de $1,8 \mu\text{g.m}^{-3}$.

Certains alcènes ont également été détectés à des seuils de concentration moyens très faibles et tous inférieurs à $1 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les variations temporelles de ces molécules et leur comparaison à celles obtenues par le GC-FID en mode « on-line » de l'EMD seront discutées par la suite.

IV.3.2. Revue de quelques études sur les mesures des concentrations en COVs dans des écoles

Afin de situer le bâtiment étudié par rapport aux études récentes focalisées sur les émissions en COVs dans les écoles, une recherche non exhaustive a été établie parmi des études européennes et quelques études réalisées aux Etats-Unis et en Asie. Les résultats concernant les BTEX et les terpènes figurent dans le Tableau IV- 5 car ce sont les COVs listés comme majoritaire dans l'ensemble des études. Il est à noter qu'actuellement l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a entamé une étude sur plusieurs bâtiments énergétiquement performants ; ainsi 7 logements français sont suivis depuis 2009 en termes de concentration en CO_2 , la température et l'humidité relative de l'air, les COVs et les aldéhydes, le monoxyde de carbone (CO), les particules ($\text{PM}_{2,5}$) et le radon. En outre une 2^{ème} campagne nationale a débuté récemment dans 600 salles de classes d'écoles maternelles et élémentaires. Cette dernière a débuté en 2013 et se poursuivra jusqu'en 2016 et vise à évaluer l'exposition des enfants aux polluants de l'air ainsi qu'aux poussières. Néanmoins les résultats ne sont pas encore disponibles.

De la même manière, le projet SINPHONIE (Schools Indoor Pollution and Health : Observatory Network in Europe) [17] soutenu par la Commission Européenne est un des premiers projets pilote qui traite du contrôle de l'environnement scolaire dans 25 pays européens simultanément. Ce projet, réalisé entre 2010 et 2012, a permis de relever de fréquents problèmes de la qualité de l'air dus à la pollution de l'air extérieur, à la qualité médiocre de la construction des bâtiments scolaires, à une aération inadéquate et à un nettoyage insuffisant. Il a été relevé que les principales sources provenaient des matériaux de construction et de décoration, du mobilier et des activités des occupants (tabagisme, emploi de produits d'entretien, de peintures, de colles...). Parmi les sources extérieures majeures ont été citées la pollution liée au trafic automobile et à l'activité industrielle, ainsi que la nature du sol sur lequel l'école a été construite.

Outre la campagne de l'OQAI, une étude européenne de grande envergure connue sous le nom de projet AIRMEX [18,19] (European Indoor Air Monitoring and Exposure Assessment) a permis de mesurer les concentrations en 23 COVs dans 11 villes de 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...), 103 logements privés et 148 volontaires (mesures à proximité de la zone de respiration) et ont été effectuées sur 2 saisons (hiver et été) entre 2003 et 2008. Parmi les mesures effectuées dans les bâtiments publics et écoles, Geiss et *al.* [18] rapportent qu'après les composés carbonylés, les COVs majoritairement présents sont le n-décane avec 14,4 (7,7-32,8) $\mu\text{g.m}^{-3}$ suivi du toluène avec 12,6 (1-103,8) $\mu\text{g.m}^{-3}$ puis du d-limonène avec 9,4 (0-175,7) $\mu\text{g.m}^{-3}$. D'ailleurs la détermination simultanée des concentrations extérieures a permis de montrer que leur origine est interne au bâti. Dans la même optique, au printemps 2009, Pegas et *al.* [20] ont mesuré notamment les concentrations en COVs dans 14 écoles espagnoles et les BTEX étaient aussi parmi les plus abondants suivis par les alcools, les éthers et les terpènes. Cette étude a également été effectuée en hiver et Pegas et *al.* ont montré que globalement, les concentrations en COVs étaient plus importantes pendant les mois d'hiver alors que les composés carbonylés présentaient des concentrations plus importantes en été [21]. Cette observation a également été établie lors de l'étude AIRMEX.

Toujours en Europe, une étude récente réalisée dans 3 écoles en Turquie à 3 saisons différentes a également montré que les BTEX, le trichloroéthène, le naphthalène et les 1.3 et 1.4-dichlorobenzène étaient majoritaires avec des concentrations respectives en benzène et toluène de 10,4 et 18,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ [16]. D'après les conclusions, le naphthalène et le 1.4-DCB sont d'origine commune et leurs présences s'expliquent par l'utilisation de produits antimites, les isomères du DCB étant également utilisés dans les produits d'entretien.

A l'échelle internationale, les concentrations médiane respectives en COVs mesurées en hiver aux Etats-Unis sont de 4,6 ; 2,9 et 2,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement pour le d-limonène, le toluène et les isomères m- et p- du xylène [14]. Une autre étude effectuée dans le Michigan aux Etats-Unis dans 64 salles de classe réparties sur 9 écoles a également montré que les composés majoritaires étaient les BTEX ainsi que le d-limonène [15]. En 2002, Lee et *al.* [22] ont conduit une étude dans 10 écoles à Hong-Kong possédant l'air conditionné. Après le formaldéhyde, les COVs prédominants étaient également les BTEX avec 3,13 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le benzène, 17,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le toluène, 4,20 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'éthylbenzène, 3,30 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour les m+p-xylènes et 1,66 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour l'o-xylène. Les sources étant principalement extérieures sauf pour l'o-xylène. Ces valeurs sont probablement dues à la densité du trafic. L'ensemble de ces données est résumé dans le Tableau IV- 5.

Tableau IV- 5 Comparaison des études effectuées dans des écoles (air intérieur) en Europe, aux Etats-Unis et en Asie pour les BTEX et les terpènes

Lieu	date	Echantillonnage	Méthode analyse	Valeurs en ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	Benzène	Toluène	Ethylbenzène	m+p-Xylènes	o-Xylène	Alpha-pinène	d-Limonène	
Cette étude	1 collège THPE en France	Avril-mai 2014	Actif - Air Toxic (variations temporelles)	ATD-GC-FID	Moyenne	38,3	0,5	0,7	0,6	2,57 ^a	1,5	
					min	0,2	n.d	n.d	n.d	0,73 ^a	n.d	
					max	109,5	2,5	4,7	3,1	4,42 ^a	32,6	
Précampagne MERMAID [5]	10 bâtiments type BBC en France	2013	Passif (5jours) – Radiello code 145	GC-MS/FID	Moyenne occupation	1,0	44,3	1,1	2,5	0,9	3,4	1,5
					Moyenne inoccupation	0,6	44,5	1,4	1,2	0,8	1,2	0,6
Demirel et al. 2014 [23]	2 écoles en Turquie	Mars 2009	Passif (24h) - 3M OVM 3500	Désorption par solvant puis GC-MS	Moy. école 1	0.83	10.63	0.32	0.67	0.46		
					Moy. école 2	0.92	42.01	0.39	0.74	0.51		
AIRMEX - Geiss et al. 2011 [18]	Entre 128 et 188 bâtiments publics et écoles dans 11 villes européennes	2003-2008	Passif (7 jours) - Radiello code 130	Désorption par solvant puis GC-FID	Moyenne	4,4	12,6	2,4	6,2	2,2	3,2	9,4
					min	0,5	1,0	0,2	0,7	0,2	0,0	0,0
					max	63,7	103,8	26,9	75,1	22,2	47,3	175,7
Pegas et al. 2011 [20]	14 écoles espagnoles en milieux différents (2 salles par école)	Mai-Juin 2009	Passif (14 jours) - Radiello code 130	Désorption par solvant puis GC-FID	Moyenne	0,3	3,0	2,0	4,3	3,2	7,79 ^b	
					min	0,2	1,4	0,3	0,7	0,3	0,2 ^b	
					max	0,9	7,3	14,2	40,0	13,5	40,3 ^b	
Sofuoglu et al. 2011 [16]	3 écoles primaires en Turquie (urbain et suburbain)	Printemps / hiver / automne	Actif - Tenax TA	ATD-GC-MS	Moyenne	10,4	18,7	1,0	1,2	0,7		
Godwin et Battermann 2007 [15]	64 classes dans 9 écoles primaires et élémentaires -USA	Mars-Juin 2003	Passif (4,5 jours) - Tenax GR	ATD-GC-MS	min	0,1	2,8	0,2	2,3	0,2	1,4	4,4
					max	1,6	74,6	2,8	63,0	3,8	35,2	45,1
Adgate et al. 2004 [14]	2 écoles primaires en milieu urbain - USA	Hiver 1999 et printemps 2000	Passif (5 jours) - OVM charcoal	Désorption par solvant puis GC-MS	Moyenne hiver	0,6	2,9	0,6	2,3	0,8	0,2	4,6
					Moyenne printemps	0,6	1,6	0,3	1,2	0,4	0,2	1,9
Lee et al. 2002 [22]	10 écoles à Hong-Kong	2002	Canister avec contrôle du débit	GC-MS	Moyenne	3.13	17.74	4.20	3.30	1.66		
					min	0.68	6.09	1.06	1.28	1.06		
					max	12.2	48.26	17.42	11.88	2.55		

^aCoélution avec le benzaldéhyde

^balpha-pinene, sabinene, bêta-pinene, 3-carene, gamma-terpinene, isoprene, limonene, eucalyptol

Ainsi, à l'issue de cette recherche bibliographique, on peut constater que les composés retrouvés dans les études permettent de valider la liste des 52 COVs établie. De plus la majeure partie d'entre eux a été détectée au moins 1 fois au cours des 2 semaines de campagne. Les concentrations moyennes retrouvées par notre méthode sont en accord non seulement avec les valeurs de la littérature mais surtout avec celles fournies par les appareils analytiques de nos collaborateurs. Néanmoins, quelques écarts, qui seront discutés par la suite, ont été observés. L'ensemble des concentrations mesurées est en complet accord avec les résultats de la précampagne effectuée l'année précédente, y compris pour le toluène qui était déjà le polluant majoritaire. La comparaison aux valeurs de la littérature montre également que le collège français labellisé THPE se situe parmi les bons candidats vu son faible niveau de COVs. Ces observations permettent également de souligner qu'un an après, les matériaux et équipements du bâtiment émettent d'une manière équivalente. Ainsi, la durée d'échantillonnage passif de la précampagne était adaptée pour être représentative des concentrations en polluants.

Néanmoins, ces résultats passifs sont représentatifs des moyennes des concentrations mais ne donnent pas accès aux variations temporelles des COVs au cours d'une journée. La suite de ce paragraphe est donc entièrement dédiée à ce sujet avec la présentation des concentrations obtenues au cours du temps *via* le préleveur automatique 20 voies. Le pas de temps varie entre 2 et 4 h afin de disposer d'un nombre de tubes suffisant pour les 15 jours de campagne. Cependant, dans la mesure où le nombre de tubes disponibles était limité (120 tubes), le parti de ne pas réaliser de blancs de terrain a été pris afin de privilégier les prélèvements en air intérieur, air extérieur et en soufflage. En revanche, des blancs de laboratoire ont été effectués pour chaque lot de 10 tubes (cf. chapitre II). Ces blancs de terrain seront réalisés lors de la 2^{ème} campagne intensive du projet MERMAID. Les résultats présentés ici tiennent compte de l'erreur sur la concentration qui est de l'ordre de 5 - 6 % pour la majeure partie des composés.

IV.3.3. Variations temporelles des concentrations en monoaromatiques et influence du système de ventilation

Les résultats présentés ci-dessous en Figure IV- 8 retracent les variations temporelles obtenues pour la molécule de toluène entre le 22 avril et le 2 mai 2014. Les valeurs déterminées en air extérieur et au niveau du soufflage sont également représentées respectivement par des points noirs et verts. Dans les paragraphes qui suivent, le choix a été fait de présenter les résultats sur certaines molécules soit parce qu'elles sont considérées comme représentatives d'un profil type, soit parce que les autres COVs ont été détectés de manière trop ponctuelle. Sur chaque graphique présenté, les points en rouge correspondent aux valeurs obtenues par prélèvement de l'air de la salle de classe sur nos tubes de type Air Toxic avec le préleveur automatique 20 voies ; la période du 25 au 27 avril n'étant pas représentée à cause des problèmes de fonctionnement du préleveur mentionnés en introduction. Les points bleus clairs correspondent aux données fournies par le PTR-MS de l'EMD, ceux en bleu foncé aux données

fournies par l'analyseur du PC2A et ceux en gris sont les valeurs de concentrations obtenues par le GC-FID en mode « on-line » de l'EMD. La limite de quantification (LOQ) du composé déterminée pour notre méthode d'analyse est matérialisée à chaque fois par une ligne verte.

IV.3.3.1. Un exemple particulier : variations temporelles de la molécule de toluène

Le graphique de la Figure IV- 8 montre que les résultats obtenus par analyse différée au laboratoire des prélèvements d'air sur cartouche de type Air Toxic au moyen du préleveur automatique sont comparables à ceux fournis par d'autres outils analytiques. En effet, dans le cas des BTEX, il a été possible de confronter nos résultats à ceux de 2 systèmes possédant une résolution en temps de 10 min (analyseur du PC2A et PTR-MS de l'EMD) et un système avec une résolution d'1h (GC-FID en mode « on-line »), tous donnant des résultats identiques. Ainsi, on peut constater que les variations temporelles fournies par notre méthode coïncident très bien dans l'ensemble.

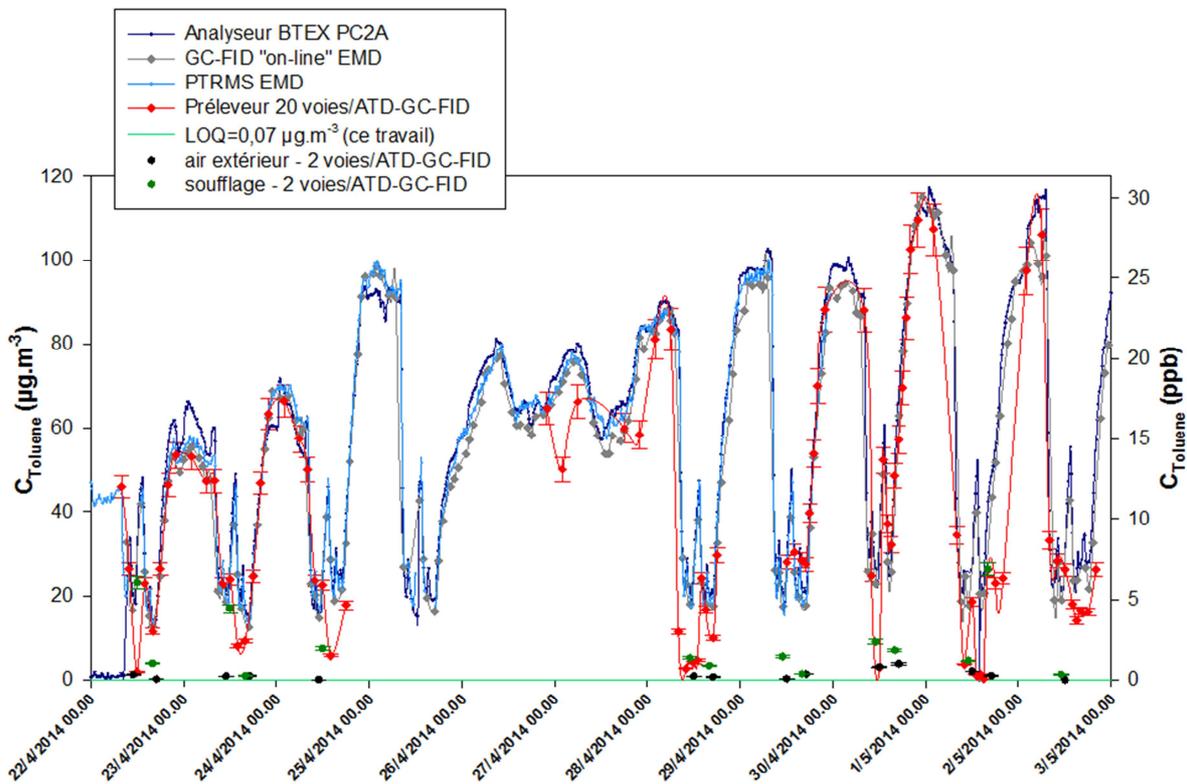


Figure IV- 8 Variations temporelles observées pour le toluène entre le 22/04 et le 03/05/2014 et comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par les autres équipes impliquées dans la campagne.

Cependant, on peut observer que nos valeurs obtenues pour les faibles concentrations sont souvent bien inférieures à celles des autres méthodes notamment le 28 et le 1^{er} mai autour de midi. Le préleveur automatique a été utilisé sur une longue période pour la 1^{ère} fois lors de cette campagne et il a été constaté que les électrovannes chauffaient énormément lors du prélèvement. Ainsi, il est envisageable que la chaleur ait été transmise au niveau du tube en acier inoxydable et qu'une pseudo-

désorption ait été amorcée conduisant à la perte d'une partie du toluène. Ce phénomène est potentiellement présent sur l'ensemble des tubes mais il est probable qu'il soit plus marqué pour les faibles concentrations. Concernant les valeurs obtenues avec le préleveur 2 voies pour les résultats en air extérieur et en soufflage, on remarque que les concentrations en soufflage coïncident avec celles en air intérieur sauf au cours du 29 avril, du 1^{er} et du 2 mai où les concentrations semblent être, de manière surprenante, plus proches des valeurs en air extérieur.

La Figure IV- 8 met en évidence des variations journalières des concentrations en toluène avec un plateau la nuit qui atteint des valeurs conséquentes variant entre 50 et 115 $\mu\text{g.m}^{-3}$ entre le 23-24 avril et le 1^{er}-2 mai. Les concentrations diurnes sont quant à elles proches de 20-25 $\mu\text{g.m}^{-3}$ sur toute la durée de la campagne avec un pic de concentration à midi qui atteint des valeurs proches de 40 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Les concentrations diurnes et nocturnes varient donc d'un facteur 3-4 environ. Ces variations sont expliquées plus en détails avec la Figure IV- 9 qui correspond à un zoom sur la période du 22 au 25 avril. On constate, en effet, que les périodes d'augmentation de la concentration en toluène sont directement liées aux périodes de coupure de la ventilation double flux du collège (zone grisées) ce qui révèle ici, d'une part l'efficacité de cette dernière mais surtout son caractère indispensable pour assurer une bonne qualité de l'air aux collégiens et au personnel enseignant.

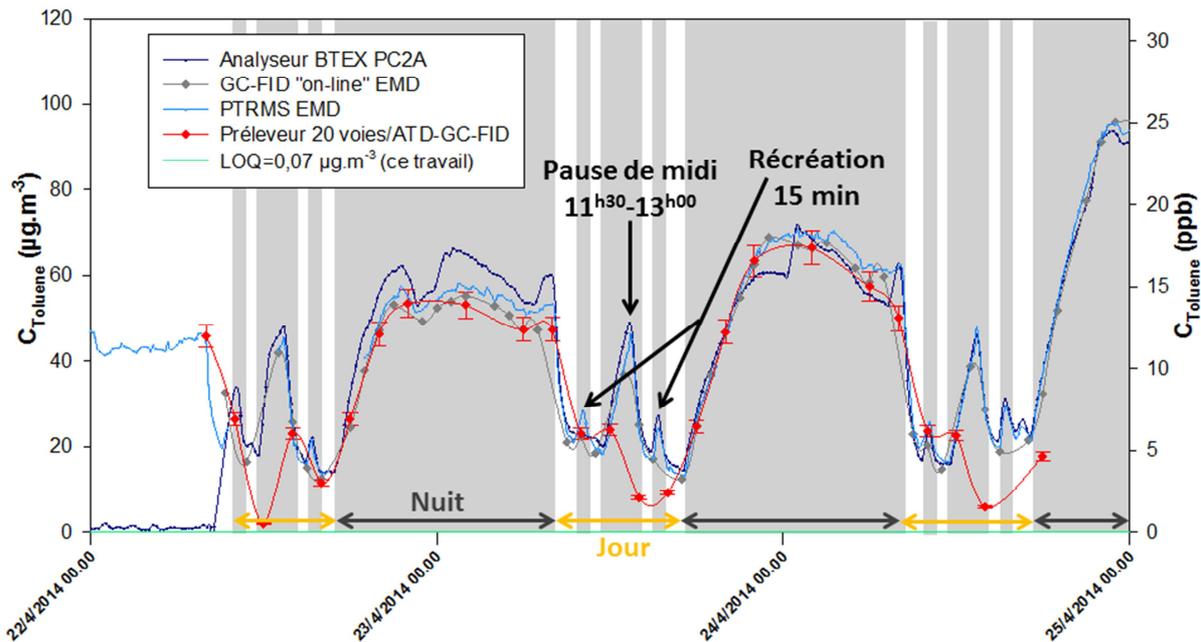


Figure IV- 9 Influence du système de ventilation sur les niveaux de concentration en toluène dans la salle de mesure. Les périodes grisées correspondent aux périodes de coupure de la ventilation.

Ainsi entre le 26 et le 28 avril (Figure IV- 8), les concentrations restent élevées car la ventilation est stoppée (débit quasi nul) tout le weekend afin d'économiser de l'énergie. En revanche, notre méthode n'est pas vraiment à même de montrer certaines variations de par son pas de temps de 30 min de prélèvement et l'espacement d'un minimum de 2h entre chaque prélèvement. En effet, alors que les

appareils disposant d'une résolution temporelle de 10 min mettent aussi en évidence les conséquences de l'absence de la ventilation sur les périodes de pause de midi et même de la récréation du matin ou de l'après-midi ; notre méthode ne nous permet pas d'obtenir de tels résultats même sur la pause de midi qui dure 1h30. Nous avons tout de même pu obtenir des variations temporelles similaires le 30 avril pendant la pause de midi, en programmant le préleveur automatique avec un pas de temps resserré d'1h de manière à coïncider avec le GC-FID en mode « on-line » (Figure IV- 8).

L'observation de l'évolution de la concentration en toluène sur toute la durée de la campagne montre cependant quelques points notables. Il est, en effet, surprenant de constater que la concentration nocturne maximale en toluène n'a pas cessé d'augmenter sur les 2 semaines de campagne (Figure IV- 8). La concentration de l'ordre de 50-60 $\mu\text{g.m}^{-3}$ observée les 2 premiers jours de la campagne (23 et 24/04) peut s'expliquer par le fait que l'équilibre des concentrations n'était peut-être pas totalement établi car la pièce a été très ventilée les jours précédant le début des mesures (fenêtres et portes ouvertes). Les variations sont moins marquées à partir du 25 avril et les plateaux nocturnes se situent autour de 100 $\mu\text{g.m}^{-3}$. A partir du 28 avril ont débuté les prélèvements en conditions forcées ce qui pourrait éventuellement expliquer la variabilité des concentrations. En outre, on peut également remarquer que, malgré la coupure de la ventilation durant le weekend, de légères variations apparaissent entre le jour et la nuit. Elles restent malgré tout moins marquées que pendant la semaine. Un léger abaissement de la concentration de toluène le jour pourrait s'expliquer par sa participation à des réactions photo-oxydantes initiées par la lumière. Il est à noter que ces variations sur le weekend ne sont pas vraiment visibles avec le prélèvement sur tube car seul 1 point toutes les 4h a été réalisé.

Concernant les variations temporelles des autres espèces de la même famille chimique, il est à noter que les 3 isomères du triméthylbenzène semblent montrer des variations temporelles similaires à celles du toluène. Toutefois, ces résultats ne peuvent pas être confirmés avec le GC-FID en mode « on-line » de l'EMD. En effet, dans leur méthode le 1.2.4-triméthylbenzène co-élue avec le bêta-pinène et le n-décane ; il en est de même pour le 1.3.5-triméthylbenzène et le camphène. En revanche, il est montré dans le paragraphe qui suit que l'éthylbenzène et les isomères du xylène varient différemment.

IV.3.3.2. Variations temporelles de l'éthylbenzène et des xylènes : un comportement différent

La Figure IV- 10 ci-dessous correspond aux résultats obtenus sur la somme des concentrations de l'éthylbenzène et des isomères du xylène afin de pouvoir les comparer aux valeurs fournies par le PTR-MS de l'EMD qui quantifie sur la somme des aromatiques en C_8 . On observe que le GC-FID en mode « on-line » et le PTR-MS donnent des résultats équivalents alors que nos valeurs sont systématiquement sous-estimées d'un facteur 2 environ ; la tendance demeure néanmoins similaire. Les concentrations de ces COVs étant relativement faibles tout au long de la campagne, les raisons

évoquées pour le toluène correspondant à des pertes de COVs dues à la surchauffe des électrovannes pourrait également expliquer ce constat.

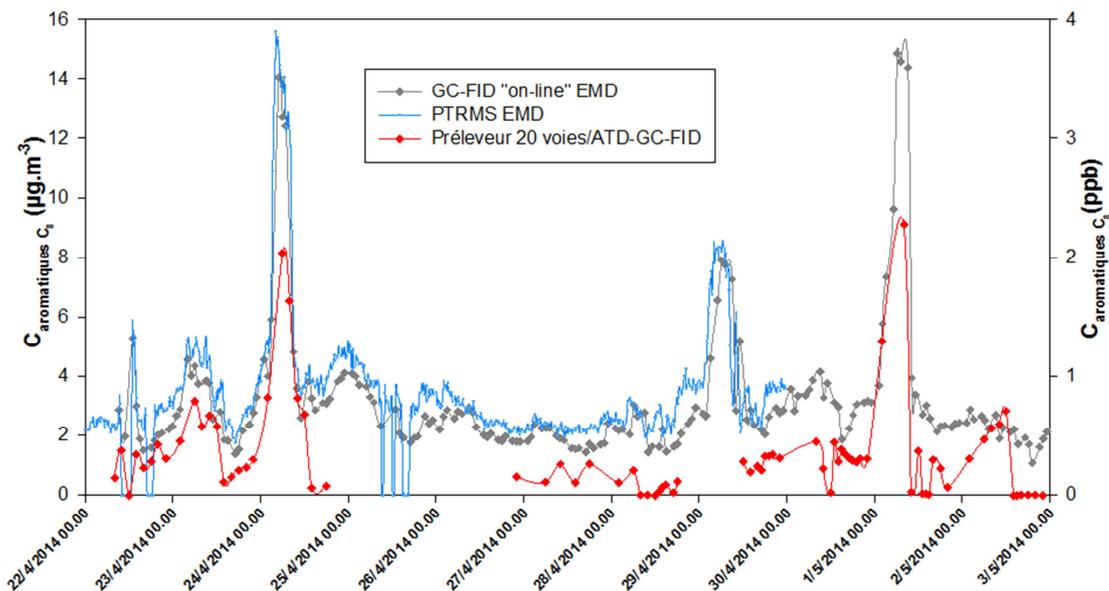


Figure IV- 10 Variations temporelles observées pour la somme des concentrations en monoaromatiques en C_8 .

Malgré ces biais importants dans les valeurs des concentrations, on peut malgré tout constater que la tendance d'évolution temporelle de ces monoaromatiques est complètement différente de celle observée pour la molécule de toluène. En effet, ces molécules ne subissent en aucun cas l'influence du système de ventilation. On remarque cependant l'apparition de 2 pics le 24 avril et le 1^{er} mai, c'est-à-dire à une semaine d'intervalle, pour lesquels aucune explication ne peut être avancée pour le moment. Cette observation sur les différences de comportement entre le toluène et les xylènes se retrouve également dans une étude récente effectuée dans une école à Taïwan [24]. Cela révèle par conséquent que, malgré l'appartenance à une même famille chimique, le comportement de ces molécules et leurs sources sont différents. A titre informatif, le styrène même en faibles concentrations, semble montrer les mêmes variations temporelles que les monoaromatiques en C_8 .

IV.3.4. Variations temporelles des concentrations en composés carbonylés : un échec

Si les résultats obtenus pour les COVs de la famille des monoaromatiques sont encourageants, il n'en a pas été de même pour les composés carbonylés comme le montrent les trois profils de la Figure IV- 11 obtenus pour l'acroléine (a), l'acétone (b) et la 2-butanone (c). En effet, ces molécules visiblement présentes dans l'air de la salle de classe en concentrations élevées semblent ne pas avoir été piégées sur l'adsorbant si l'on se fie aux données obtenues par le PTR-MS de l'EMD.

Notre méthode d'analyse par GC-FID n'est vraisemblablement pas la plus adaptée pour quantifier aldéhydes et cétones car la colonne n'est pas ciblée pour ces molécules et le détecteur FID

est peu sensible pour la détection composés carbonylés « légers » [25]. L'utilisation d'une colonne de type polaire adaptée à la séparation des COVs oxygénés aurait été idéale [26] mais au détriment de l'analyse des autres COVs. Le propanal, dont la LOD déterminée avec la méthode développée est de $1,41 \mu\text{g.m}^{-3}$, a également été quantifié à l'aide de la méthode de référence (DNPH + HPLC-UV [6]). Les résultats ont montrés que les niveaux de concentration retrouvés dans l'air étaient inférieurs à la LOD de notre méthode à savoir $0,39 (0,04-2,11) \mu\text{g.m}^{-3}$. Cela démontre le manque de sensibilité de notre méthode au regard de ces composés carbonylés.

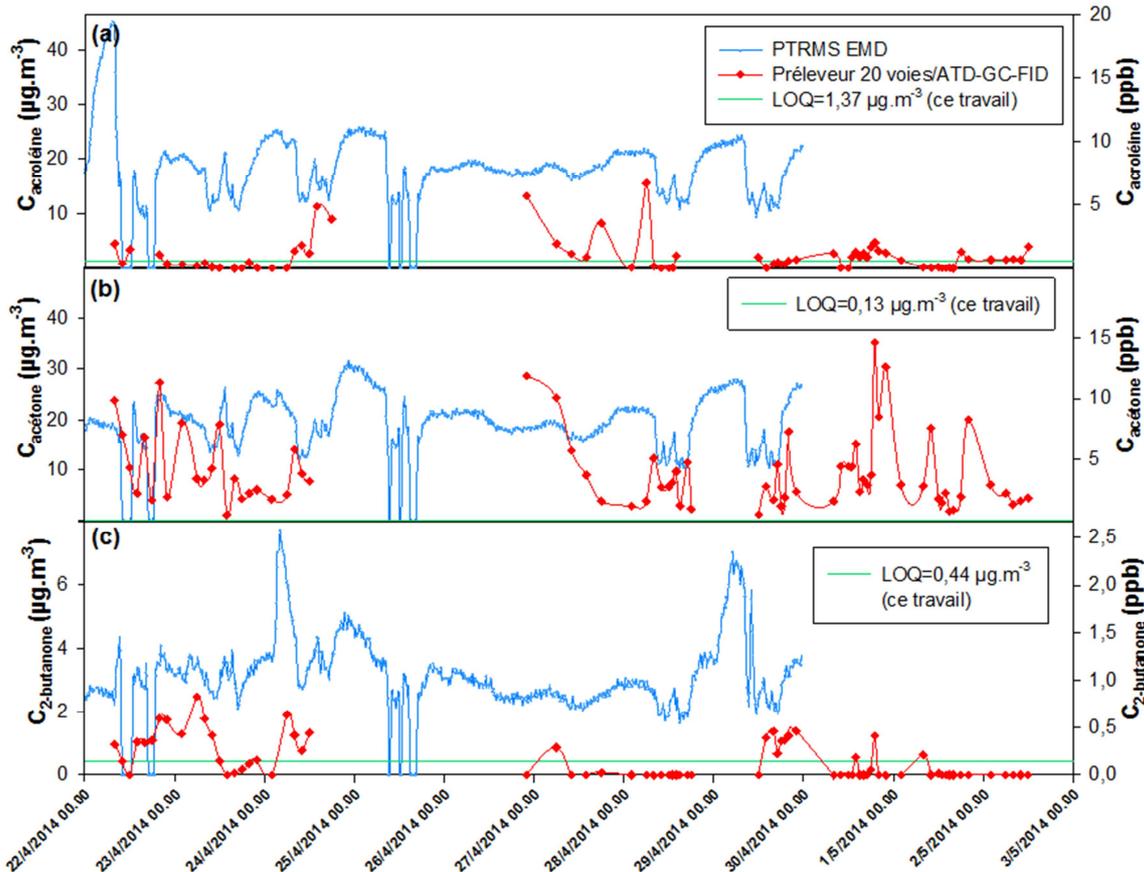


Figure IV- 11 Mise en évidence de problèmes de prélèvement pour les composés carbonylés légers : (a) Acétone, (b) Acroléine, (c) 2-Butanone

Toutefois, l'étalonnage des composés oxygénés avec notre méthode a été validé et le problème semble plutôt intervenir au niveau de l'étape de prélèvement qui n'a pas pu être testée au préalable sur des références gazeuses de ces composés. La question se pose alors quant à la nature de l'adsorbant et aux conditions de prélèvement utilisées. Le Carboxpack[®]B employé pour le prélèvement est un adsorbant non spécifique qui interagit avec les molécules *via* des interactions de type Van der Waals qui dépendent de la polarisabilité, de la structure et de la masse molaire de la molécule [27]. De par sa voie de synthèse, cet adsorbant ne possède pas de sites polaires [28] (ou très peu) et n'en fait donc pas le candidat de choix pour piéger aldéhydes et cétones. Cependant, certaines études utilisent des adsorbants similaires pour analyser les aldéhydes [28,29]. D'ailleurs, Lee et *al.* ont évalué les

pourcentages de recouvrement de 15 composés carbonylés sur le Carbpack®B qui sont en moyenne de $101 \pm 24 \%$ [28]. De plus, au regard des résultats de la Figure IV- 11, les volumes de perçage ne semblent pas avoir été atteints car les molécules sont piégées de manière totalement incohérente.

En outre, ces problèmes interviennent également pour les aldéhydes plus lourds comme le pentanal et l'hexanal. La Figure IV- 12 présente les variations temporelles obtenues pour l'hexanal par prélèvements sur tube et compare nos valeurs à celles déterminées par HPLC-UV après piégeage sur cartouche de DNPH. Les concentrations en hexanal déterminées par HPLC-UV varient de 0 à $1,26 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec une moyenne de $0,54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

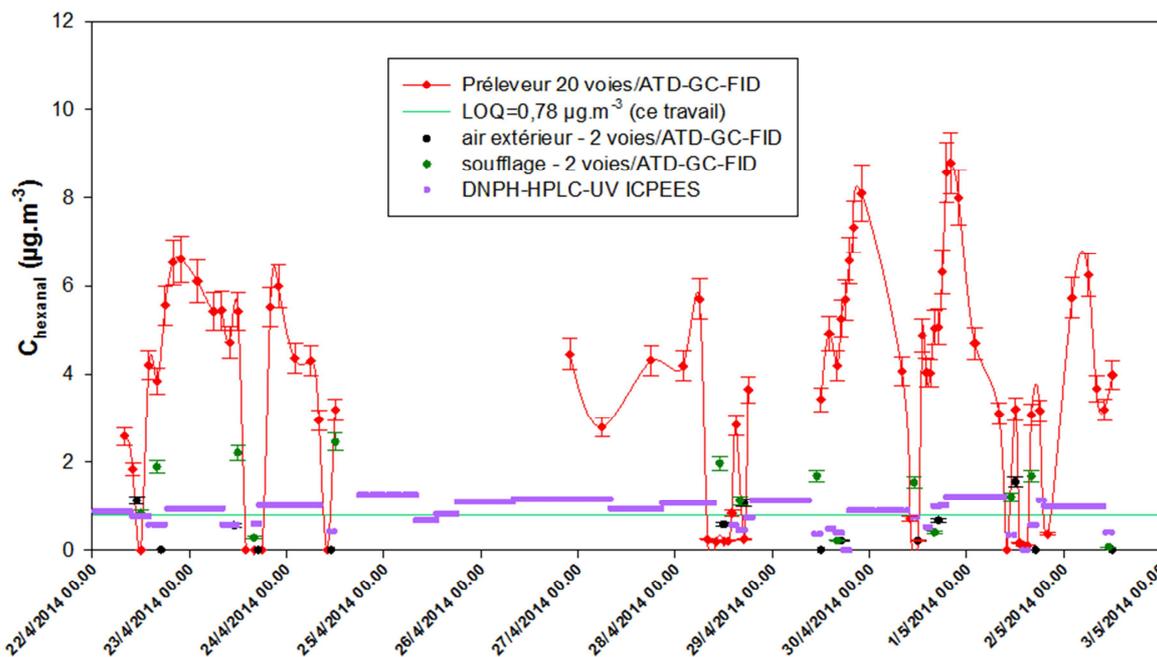


Figure IV- 12 Mise en évidence de problèmes pour les aldéhydes plus lourds : exemple de l'hexanal

Ainsi, on constate que les concentrations sont largement surestimées car en théorie, notre méthode n'est pas à même de quantifier cette molécule à des niveaux si faibles au regard de la LOD de notre méthode qui est de $0,78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La présence de ces aldéhydes en quantités si importantes pourrait s'expliquer soit par la co-élution d'une molécule inconnue avec l'hexanal soit par la formation d'artefacts lors de l'échantillonnage. En effet, Lee et *al.* ont montré que l'échantillonnage d'air sur les adsorbants Tenax®TA et Tenax®GR ainsi que le Carbpack®B produisait des artefacts qui faussent la quantification, en particulier pour les composés carbonylés, qui sont à la fois formés et détruits par la présence d'ozone [28]. En revanche, le Carbpack®X ne montre aucun artefact mais sa capacité de piégeage pour les aldéhydes est faible. D'ailleurs en 1991, Rothweiler et *al.* avaient déjà mis en évidence le fait que certains aldéhydes, l'acroléine et l'hexanal notamment, montraient une certaine réactivité sur les adsorbants de type Carbotrap [30]. De plus, les adsorbants de type graphite sont soupçonnés d'avoir un effet catalytique sur certains aldéhydes et terpènes pendant la thermodésorption [28]. McClenny et *al.* ont montré que la dégradation des aldéhydes sur des adsorbants de type Air Toxic (160 mg de Carbotrap +70 mg de Carboxen) était d'autant plus importante que la concentration

en ozone était élevée alors que le toluène n'a montré aucune variation [31]. Au regard de ces études, le prélèvement des aldéhydes et cétones avec un adsorbant de type carbone graphitisé est envisageable mais des études préliminaires quant à la réactivité de ces molécules sont nécessaires. D'ailleurs Pal et Kim [32] ont développé une méthode de quantification des aldéhydes de C₂ à C₅ par ATD-GC-FID en mode « on-line » et précisent qu'un certain nombre de paramètres sont à prendre en considération pour analyser convenablement les composés carbonylés dans des échantillons gazeux.

Les valeurs obtenues par la méthode HPLC-UV durant cette campagne sont beaucoup plus faibles que les concentrations en aldéhydes déterminées lors de la pré-campagne du projet MERMAID (8,5 µg.m⁻³ pour l'hexanal par exemple). Cela reste surprenant d'autant que les valeurs pour l'acétone, l'acroléine et la 2-butanone sont du même ordre de grandeur sur ces 2 périodes. Aucune explication probante n'a été avancée pour expliquer cette différence.

Par précaution, la totalité des résultats obtenus pour les composés carbonylés avec la méthode développée ont été invalidés car il est nécessaire d'effectuer des tests supplémentaires quant à la compatibilité des tubes d'adsorbants avec ces molécules.

IV.3.5. Variations temporelles des concentrations en alcanes et alcènes : des améliorations à apporter

IV.3.5.1. Cas des alcanes

Comme indiqué précédemment, les résultats concernant les variations temporelles des alcanes en C₂ et en C₃ ne sont pas présentés car la comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par le système « on-line » de l'EMD montre très clairement que notre méthode de prélèvement n'est pas adaptée. Afin d'expliquer ces résultats nous supposons, vue la volatilité de ces espèces, qu'un des avantages majeurs apporté par le système « on-line » est le piégeage des COVs à une température sub-ambiante [11] qui est de ce fait très différente de celles utilisées dans notre travail en raison des électrovannes qui chauffaient. Toutefois les concentrations en propane retrouvées avec notre méthode restent proches de celles données par le GC-FID en mode « on-line » même si elles sont inférieures. Cette observation est donc en accord avec notre utilisation de l'adsorbant de type Air Toxic qui doit en théorie piéger quantitativement le propane et le propène.

La Figure IV- 13 ci-dessous présente les variations temporelles obtenues pour l'isopentane et l'isooctane et montre que ces valeurs sont en accord avec celles de l'EMD les rendant interprétables. On observe ici un nouveau profil de concentrations totalement différent des profils décrits pour les monoaromatiques ; les concentrations étant, ici encore, également indépendantes de la ventilation. Les niveaux de concentration de l'isobutane suivent la même tendance et se situent à des concentrations intermédiaires entre celle de l'isooctane et de l'isopentane (cf. Tableau IV- 4).

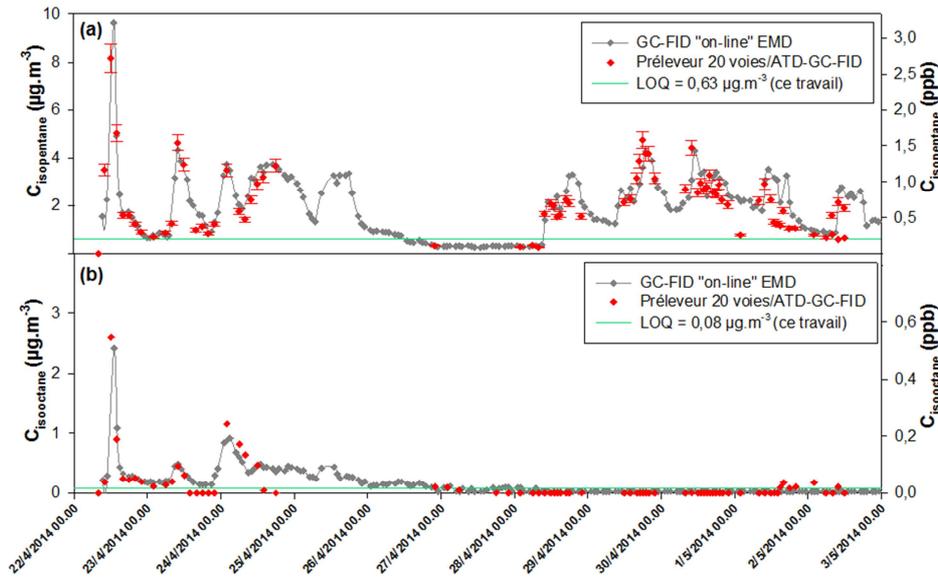


Figure IV- 13 Mise en évidence du fonctionnement de la méthode pour les alcanes : (a) Isopentane, (b) Isooctane

Les alcanes linéaires, en particulier l'octane et le undécane, quant à eux semblent décrire des profils semblables à ceux du toluène variant donc avec les fluctuations de la ventilation. Cependant, comme l'illustre la Figure IV- 14, le résultat est fourni avec une incertitude non négligeable pour le undécane (ce travail) ce qui ne permet d'extraire que des tendances quant aux valeurs de concentrations. Cette valeur d'incertitude est due à la présence d'interférents dans les tubes conduisant à une valeur d'ordonnée à l'origine qui possède une variabilité importante lors de l'étalonnage. L'adsorbant le plus faible utilisé est ici le Carbpack®B. Il est théoriquement adapté au piégeage des composés possédant entre 5 et 11 carbones équivalents. Dans ce cas précis, la question se pose sur la limite d'adsorption de l'adsorbant qui est peut-être atteinte avec cette molécule en C₁₁. Il est à noter que ce composé présente un effet mémoire non négligeable dans les tubes d'adsorbant, ce qui aurait pu biaiser les résultats.

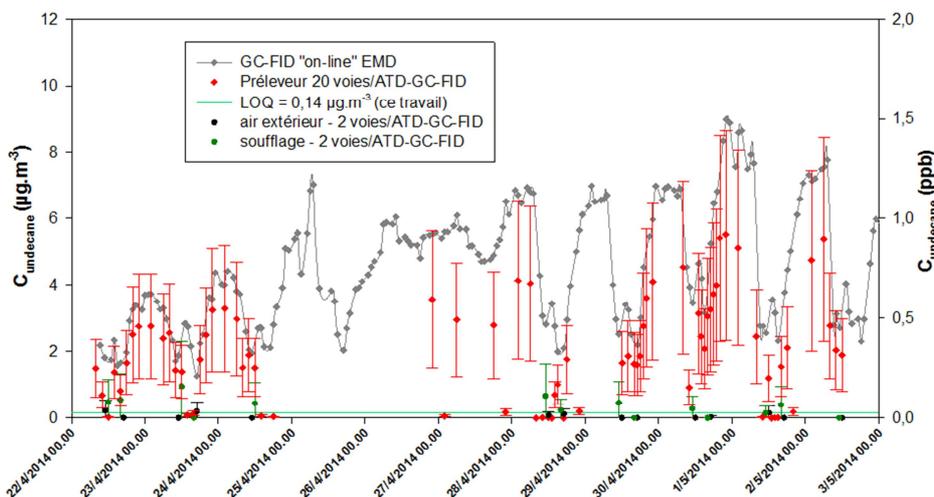


Figure IV- 14 Mise en évidence des limitations de la méthode de prélèvement pour les alcanes lourds, exemple du undécane

Il ne pourra pas être vérifié que le n-butane, le n-pentane et le n-hexane varient selon le même profil car les 2 premières molécules éluent avec la forme *cis* du 2-butène et du 2-pentène. Quant au n-hexane, les contaminations des tubes mentionnées plus haut empêchent d'interpréter les résultats.

IV.3.5.2. Cas des alcènes

Les variations temporelles obtenues pour les alcènes légers (C₃-C₄) sont difficilement interprétables car un nombre important de valeurs est situé sous la LOD. Les résultats obtenus pour les alcènes sont donc en partie décevants et ne permettent pas de conclure sur les variations temporelles de ces molécules. De plus, certains profils comme celui du propène sont incohérents car les concentrations trouvées par notre méthode sont supérieures à celles fournies par le GC-FID « on-line » laissant deviner la présence d'artefacts.

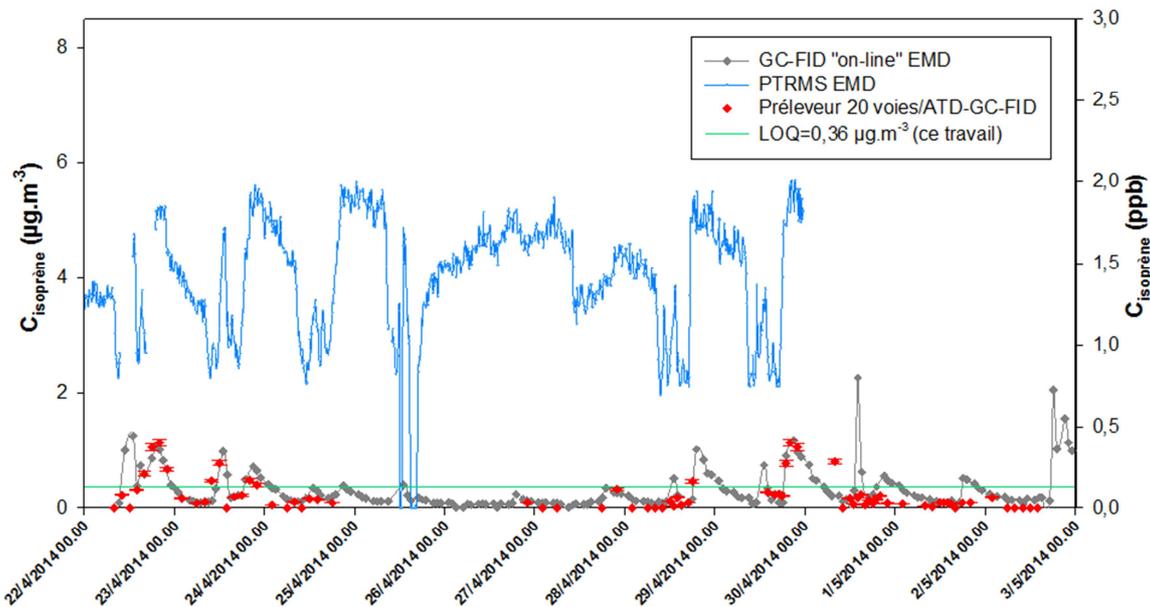


Figure IV- 15 Variations temporelles des alcènes, exemple de l'isoprène

La Figure IV- 15 présente les résultats obtenus pour l'isoprène avec notre méthode. Ces résultats sont comparés à ceux obtenus par le PTR-MS et par le GC-FID « on-line ». On remarque que cette fois-ci, nos résultats semblent en bon accord avec ceux du GC « on-line » contrairement au PTR-MS qui donne des valeurs nettement supérieures. Il semble donc légitime de conclure quant à la quantification d'un artefact répondant à la même masse que l'isoprène avec le PTR-MS ($m/z=69$).

Dans l'hypothèse où les valeurs déterminées par notre méthode seraient justes, le profil de concentrations observé diffère là encore complètement des autres COVs suggérant un comportement singulier pour cette molécule. La présence de cette molécule peut être due soit à l'apport de l'air extérieur car l'isoprène est essentiellement émis par la végétation [33] et dans une moindre mesure par les émissions du trafic automobile. Néanmoins, ces dernières années il a été montré que la contribution de l'isoprène d'origine anthropogénique a diminué ; ce qui est en grande partie dû à la réduction des émissions du trafic routier. Wagner et Kuttler [34] ont d'ailleurs montré récemment que la

concentration moyenne en isoprène d'origine anthropogénique en Allemagne était de l'ordre de 0,03 ppb (env. 0,08 $\mu\text{g.m}^{-3}$). La contribution majeure étant due à la végétation et permettant d'atteindre des concentrations d'environ 0,17 ppb (env. 0,48 $\mu\text{g.m}^{-3}$) en été et en pleine journée. Cette étude a également permis de montrer, qu'en présence de nombreux occupants, l'isoprène pouvait atteindre des concentrations de l'ordre de 0,54 ppb (env. 1,5 $\mu\text{g.m}^{-3}$) car il est exhalé par les humains [34]. Les concentrations en isoprène dans la pièce pourraient donc être dues à la présence d'occupants dans la salle avant le début de la campagne, d'autant que les concentrations sont plus élevées au début de la campagne de mesures (3 premiers jours) avec 1,1 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en moyenne.

IV.3.6. Intercomparaison des concentrations en COVs

Dans les paragraphes précédents, il a été constaté que certaines molécules possédaient des comportements similaires au cours du temps. Afin d'établir si des corrélations étaient présentes entre différents COVs ou familles de COVs, des graphiques permettant des intercomparaisons ont été tracés à partir des données obtenues suite au prélèvement des tubes. Ainsi, les concentrations en octane et undécane (Figure IV- 16 a) et 1.3.5-TMB et 1.2.4-TMB (Figure IV- 16 b) sont représentées en fonction de la concentration en toluène en air intérieur.

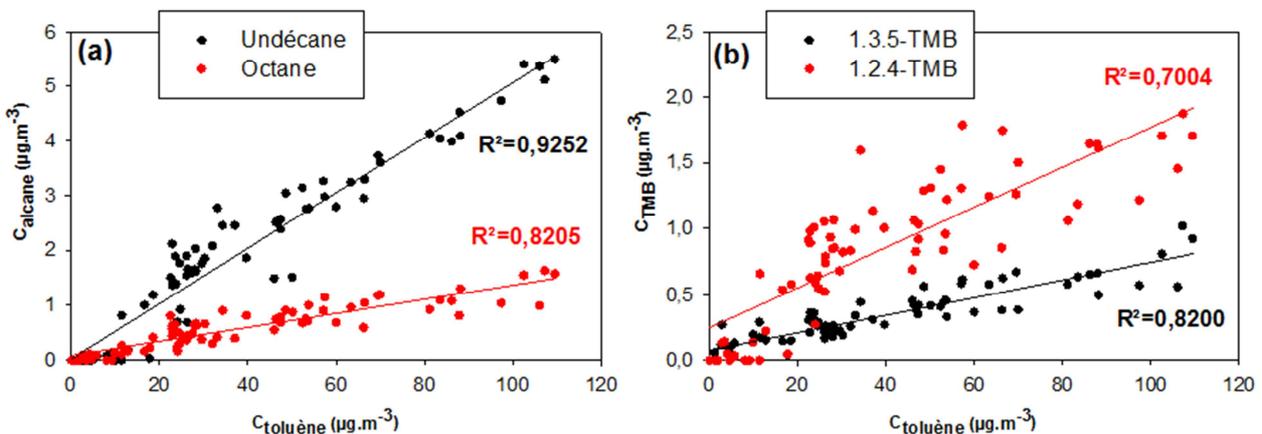


Figure IV- 16 Intercomparaisons des concentrations en certains COVs par rapport à celle du toluène en air intérieur : (a) Alcanes, (b) Triméthylbenzènes

On peut remarquer une forte corrélation entre le comportement des alcanes en $C_8 - C_{11}$ et celui du toluène avec des valeurs de coefficient de corrélation respectifs de 0,82 et 0,93 pour l'octane et le undécane. Ce constat est identique mais moins marqué pour les isomères du triméthylbenzène avec des coefficients R^2 de 0,70 pour le 1.2.4-TMB et de 0,82 pour le 1.3.5-TMB. Ces valeurs plus faibles de R^2 peuvent être dues à la quantification plus approximative vues les faibles niveaux de concentration de ces molécules. De plus, un nombre de points plus important serait nécessaire pour corroborer ces conclusions. D'autres intercomparaisons avec le toluène ont montré des comportements identiques notamment les isomères du DCB. Toutefois, étant donné que leur présence n'a pas été

confirmée systématiquement en GC-MS, aucun résultat n'est prononcé. La famille des monoterpènes n'a pas montré de corrélations ni avec d'autres espèces ni au sein de cette famille de COVs. De même les isoalcanes ne semblent pas montrer de corrélations avec les alcanes linéaires.

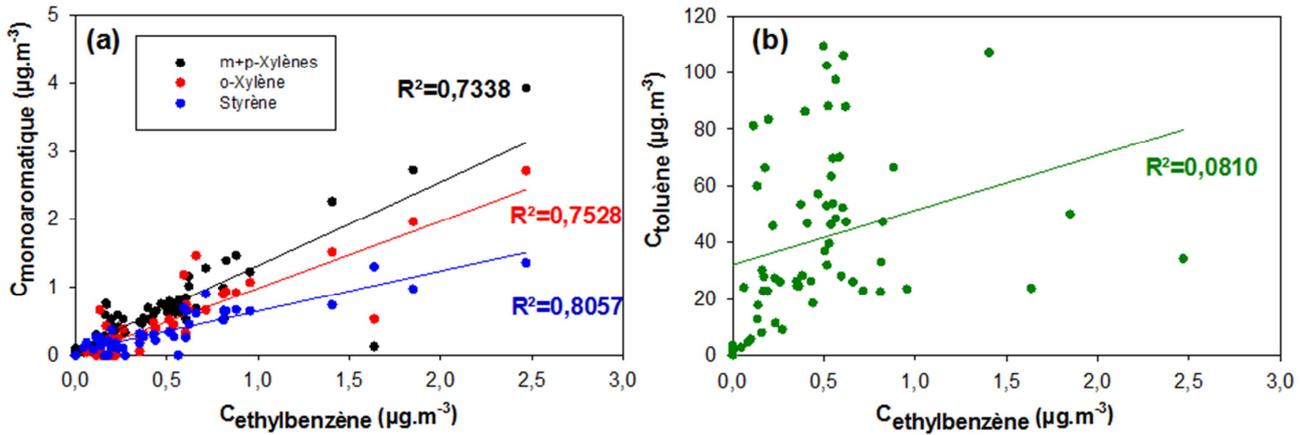


Figure IV- 17 Intercomparisons des concentrations en : (a) Ethylbenzène, isomères du xylène et styrène, (b) Toluène et éthylbenzène

En revanche, une 2^{ème} intercomparaison a également été établie avec les concentrations en éthylbenzène, isomères du xylène et styrène et est représentée en Figure IV- 17a). Globalement on peut également conclure dans ce cas que ces 5 COVs ont des comportements similaires avec des coefficients de corrélation de 0,73 pour les m+p-xylènes, 0,75 pour le o-xylène et 0,81 pour le styrène. Ces études comparatives peuvent donc être un outil utile pour discriminer les sources des COVs les uns par rapport aux autres. On peut voir d'après la Figure IV- 17b), que malgré leur appartenance à la même famille, le comportement du toluène ne peut pas être corrélé à celui de l'éthylbenzène (R²=0,0810) et des xylènes. Cette anticorrélation du toluène avec les autres BTEX a également été constatée dans une autre étude où 6 composés ont été mesurés en temps réel par un µGC-PID dans une école à Taïwan. Lors de leurs mesures, les concentrations en toluène et en méthyl-acétate montraient la même tendance (R=0,8106) alors que le toluène et le m-xylène ne semblaient pas corrélés [24].

IV.3.7. Variations temporelles des concentrations en monoterpènes et réactivité en conditions forcées

Les résultats présentés ci-dessous correspondent aux variations temporelles des concentrations en monoterpènes au cours des 2 semaines de campagne. Ces résultats ne peuvent pas être comparés aux valeurs du GC-FID « on-line » à cause de l'utilisation de la membrane en Nafion. Afin de pouvoir confronter nos résultats à ceux obtenus par le PTR-MS, les concentrations des 5 monoterpènes quantifiés (l'alpha-pinène qui co-élué avec le benzaldéhyde y compris) ont été sommées. Les profils respectifs obtenus pour le d-limonène seul et pour la somme des monoterpènes sont présentés en Figure IV- 18 a) et b). Lors de la 1^{ère} semaine de prélèvements en conditions de fonctionnement normal, aucune variation significative n'a été observée pour tous les terpènes. Les concentrations en

monoterpènes sont très faibles et ne subissent pas les variations de la ventilation ce qui montre qu'aucune source de terpènes n'est présente dans la pièce. D'ailleurs, aucune corrélation en lien avec les autres COVs n'a pu être établie.

A partir de la 2^{ème} semaine, plusieurs tests ont été effectués en conditions forcées pour mettre en évidence la réactivité chimique pouvant intervenir en air intérieur selon le mode opératoire décrit dans le Tableau IV- 6.

Tableau IV- 6 Programme des conditions forcées

N°	date	Ventilation	Produit d'entretien	Période de dépôt	Période de pose	Période de rinçage	Injection d'ozone
1	28-avr	OFF	ADOQ 50 (d-limonène)	17h16-17h18 3 seringues	5 min	17h23-17h28	non
2	30-avr	ON	ADOQ 50 (d-limonène)	10h52-10h54 3 seringues	5 min	10h59-11h04	non
3	30-avr	OFF	ADOQ 50 (d-limonène)	18h09-17h01 3 seringues	5 min	18h21-18h26	18h16 160 ppb
4	01-mai	ON	ADOQ 50 (d-limonène)	10h16-10h18 3 seringues	5 min	10h23-10h28	non
5	01-mai	OFF	Produit neutre pour le sol	16h01-16h03 3 seringues	5 min	16h08-16h13	16h26 75 ppb
6	01-mai	OFF	Produit neutre pour le sol	17h00-17h02 3 seringues	5 min	16h07-16h12	17h00 40ppb

On peut tout d'abord constater avec la Figure IV- 18 ci-dessous que le d-limonène est bien émis par le produit d'entretien ADOQ 50 lors des injections 1, 2 et 3. Les injections 4, 5 et 6 n'ont pas mis en évidence la présence de d-limonène ce qui est surprenant dans le cas de l'injection 4. Lors de l'application des conditions d'injection 1 de grandes différences sont observées entre le pic de d-limonène déterminé par notre méthode qui atteint $32,6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et le pic représentant la somme des monoterpènes qui atteint $115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ avec le PTR-MS sur la Figure IV- 18.

Afin de tenter d'expliquer cet écart, plusieurs questions ont été soulevées. En effet, le 28 avril le tube a été échantillonné entre 17h45 et 18h15 soit après le rinçage du produit. Il est donc envisageable que le maximum de concentration ait été en partie manqué conduisant à une concentration plus faible. Par ailleurs, le point correspondant à $115 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été effectué à 17h30 avec le PTR-MS alors qu'à 17h20 la concentration n'était que de $69 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Une autre explication pourrait être que la somme des monoterpènes regroupe un grand nombre d'espèces conduisant à une concentration élevée lorsque l'on quantifie sur la somme des monoterpènes avec le PTR-MS ($m/z=137$). Une 3^{ème} explication peut aussi être envisagée à savoir que, même si l'adsorbant utilisé pour piéger ces composés semble adapté, une réactivité des terpènes vis-à-vis de l'adsorbant, en présence d'ozone par exemple, puisse se produire de la même façon que pour les aldéhydes [28,30,31]. Ainsi, Calogirou et *al.* suggèrent l'utilisation de filtres à ozone en amont du tube de prélèvement [35] comme ceux utilisés pour les prélèvements sur cartouche de DNPH. Detournay et *al.* ont également recours à des scrubber MnO_2 pour protéger les terpènes piégés sur les tubes multi-

sorbants (Carbotrap[®]C + Carpack[®]B) en air extérieur où les concentrations en ozone sont plus importantes [33].

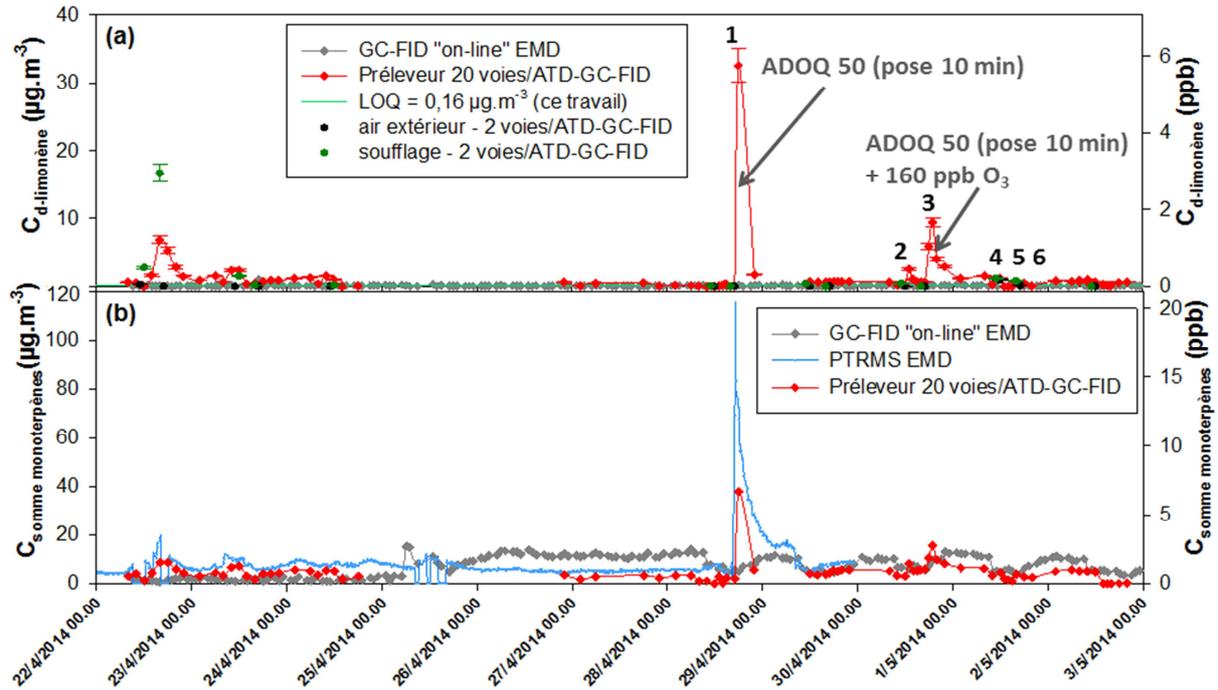


Figure IV- 18 Variations temporelles pour le d-Limonène (a) Comparaison avec le GC « on-line » de l'EMD, (b) Comparaison aux résultats obtenus pour le PTR-MS de l'EMD sur la somme des monoterpènes ($m/z=137$). Les chiffres correspondent aux numéros des injections du Tableau IV- 6 Programme des conditions forcées.

L'expérience a été répétée le 30 avril matin (n°2) en conditions de fonctionnement de la ventilation et on observe une infime variation au niveau de la concentration en d-limonène. La même injection a été réitérée le même jour en fin d'après-midi avec une injection de 160 ppb d'ozone (n°3) afin d'observer l'éventuelle formation d'aérosols ; la ventilation éteinte. Concernant la concentration en d-limonène mesurée, cette dernière est beaucoup plus faible d'un facteur 3 par rapport à la valeur de l'injection n°1 laissant suggérer que le produit ait réagi rapidement avec l'ozone engendrant la formation d'aérosols.

Afin de vérifier que des particules ultrafines aient été formées, témoin irréfutable du siège de cette réaction, les pics d'apparition du d-limonène ont été confrontés aux résultats obtenus par le SMPS qui permet de mesurer la concentration en nombre des particules en fonction de leur diamètre. La figure Figure IV- 19 représente la concentration en nombre des particules sur les journées du 29 et du 30 avril. Le 30 avril, l'apparition de pics correspondant à la génération de particules témoigne de la formation d'aérosol organique secondaire (AOS) lors de l'application du produit ADOQ 50. Ainsi, lors de l'injection n° 2 en condition de fonctionnement de la ventilation, des particules ont été générées à hauteur de $4,6 \times 10^4$ particules. cm^{-3} . Lors de l'injection 3 du 30 avril où l'ozone a été injecté

en plus du dépôt du produit, on constate l'apparition d'un AOS dont la concentration en nombre atteint $1,8 \times 10^5$ particules.cm⁻³ (cf. Figure IV- 19 a). De plus, la Figure IV- 19 b) représente la distribution granulométrique des particules formées suite à l'ozonolyse du d-limonène. On peut constater que suite à l'injection d'ozone, on assiste à une formation très rapide, au moment même où l'ozone est injecté, de particules ultrafines fines dont le diamètre atteint quelques dizaines de nm. Cette observation est en accord avec les résultats obtenus par Chiappini *et al.* dans le cadre du projet ADOQ [36]. On constate ensuite une évolution assez rapide du mode vers les diamètres plus élevés ce qui traduit un phénomène de coagulation des particules [37].

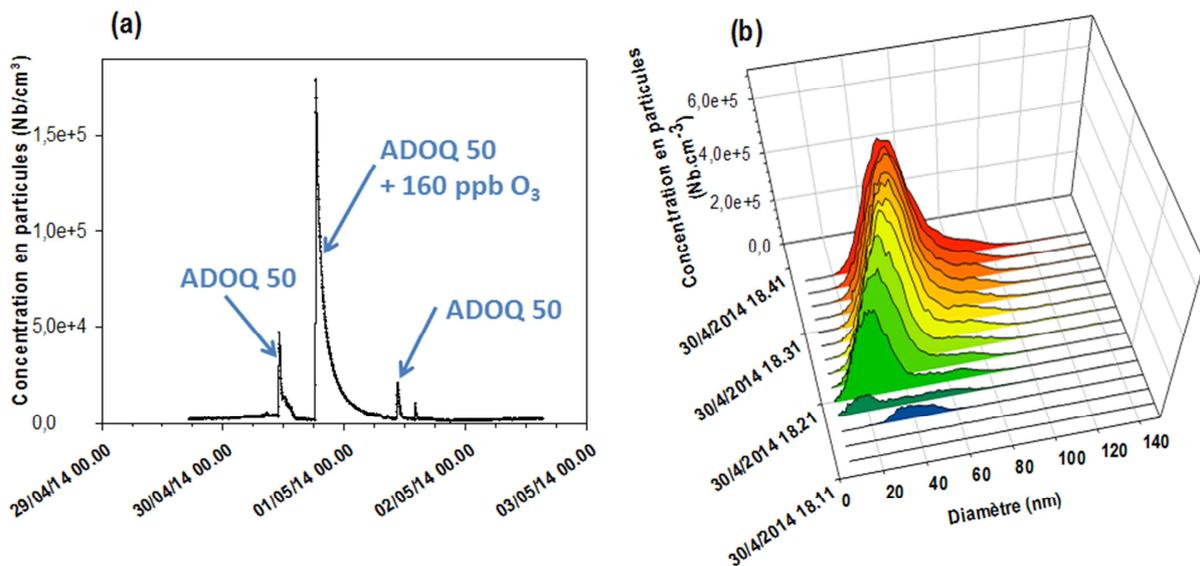


Figure IV- 19 Données obtenues avec le SMPS (PC2A, Lille) entre le 29 avril et le 2 mai : (a) Concentration en nombre de particules au cours du temps, (b) Distribution granulométrique lors de l'injection 3

L'expérience 4, quant à elle, est identique à l'expérience 2 et aucun pic de d-limonène n'a été observé ce qui semble être en accord avec les résultats précédemment observés où le pic était très peu intense. Le prélèvement peut également ne pas avoir été réalisé sur la bonne période car on observe la création de particules fines atteignant une concentration en nombre de $2,1 \times 10^4$ particules.cm⁻³ (Figure IV- 19a). Les 2 dernières expériences (5 et 6) effectuées le même jour ont été réalisées avec un produit neutre pour le sol qui n'a pas mis en évidence la présence de terpènes.

Ainsi, il semble envisageable de fournir des variations temporelles de concentrations en terpènes avec notre système de prélèvement suivi d'une analyse différée au laboratoire. Il serait cependant nécessaire là également d'effectuer des tests plus approfondis sur le piégeage de ces molécules avec l'adsorbant utilisé. De plus, lors des injections ou du dépôt d'un produit émissif en COVs il est préférable de resserrer le pas de temps de prélèvement afin d'obtenir plus de précision sur le pic de COV(s) potentiellement généré.

IV.3.8. Détermination des concentrations en air extérieur et en sortie de soufflage : ratios intérieur/extérieur

La comparaison des moyennes arithmétiques obtenues pour les concentrations déterminées au niveau du soufflage sont systématiquement inférieures aux concentrations moyennes déterminées dans la salle de classe (cf. Tableau IV- 4) comme l'illustre le Tableau IV- 7. Par exemple, le toluène atteint une concentration moyenne de 38,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en air intérieur alors que les 14 prélèvements en soufflage donnent une moyenne de 8,27 $\mu\text{g.m}^{-3}$. Cependant, il est nécessaire de préciser que les mesures effectuées en soufflage ont eu lieu uniquement pendant la journée lorsque la ventilation était en fonctionnement.

Tableau IV- 7 Résultats des concentrations mesurées en sortie de soufflage et en air extérieur et évaluation du rapport des concentrations déterminées en air intérieur sur celles déterminées en air extérieur (I/E)

Composé	Soufflage ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			Air extérieur ($\mu\text{g.m}^{-3}$)			I/E
	Moyenne	min	max	Moyenne	min	max	
<i>Benzène</i>	<i>résultats invalidés</i>			<i>résultats invalidés</i>			
<i>Toluène</i>	8,3	1,0	26,3	1,2	n.d	3,8	32,5
<i>Ethylbenzène</i>	0,27	n.d	0,64	0,12	n.d	0,45	3,7
<i>m+p-Xylènes</i>	0,36	n.d	0,85	0,20	n.d	0,62	3,5
<i>o-Xylène</i>	0,18	n.d	0,37	0,07	n.d	0,24	8,0
<i>Styrène</i>	0,19	n.d	0,56	0,09	n.d	0,25	4,1
<i>1,3,5-TMB</i>	0,07	n.d	0,34	0,01	n.d	0,10	44,9
<i>1,2,4-TMB</i>	0,36	n.d	1,04	0,07	n.d	0,39	11,6
<i>1,2,3-TMB</i>	0,06	n.d	0,59	0,08	n.d	0,53	5,7
<i>Chlorobenzène</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
<i>1,2,4-TCB</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
<i>Alpha-pinène^b</i>	1,02	0,12	2,77	0,35	n.d	1,01	7,3
<i>Camphène</i>	0,08	n.d	0,42	0,01	n.d	0,10	19,7
<i>Bêta-pinène</i>	0,10	n.d	1,38	0,01	n.d	0,15	6,1
<i>3-Carène</i>	0,11	n.d	0,55	0,04	n.d	0,16	9,5
<i>d-Limonène</i>	1,72	n.d	16,65	0,10	n.d	0,93	16,0
<i>Isobutane</i>	0,60	n.d	3,46	0,19	n.d	1,01	5,2
<i>Isopentane</i>	1,54	0,41	6,60	0,34	n.d	2,71	6,5
<i>Hexane</i>	0,22	n.d	0,82	0,22	n.d	1,77	5,1
<i>Isooctane</i>	0,44	n.d	1,49	0,24	n.d	0,87	0,7
<i>n-Heptane</i>	0,12	n.d	0,80	0,01	n.d	0,09	21,1
<i>Octane</i>	0,26	n.d	0,98	0,07	n.d	0,17	8,7
<i>Undécane</i>	0,33	n.d	0,95	0,06	n.d	0,22	35,0
<i>n-Butane + Cis-2-Butène (ppb)</i>	2,66	n.d	24,57	0,64	n.d	2,80	6,2
<i>n-Pentane +Cis-2- pentène (ppb)</i>	0,86	0,11	3,42	0,26	n.d	1,51	4,9
<i>1-Butène</i>	0,47	0,03	1,61	0,29	n.d	1,47	2,6
<i>1.3-Butadiène</i>	0,05	n.d	0,18	0,02	n.d	0,11	6,7
<i>Trans-2-butène</i>	0,03	n.d	0,27	0,01	n.d	0,11	13,5
<i>1-Pentène</i>	0,14	n.d	0,38	0,10	n.d	0,37	1,3
<i>Isoprène</i>	0,28	n.d	1,42	0,09	n.d	0,50	2,2
<i>Trans-2-pentène</i>	n.d	n.d	0,05	n.d	n.d	n.d	
<i>1-Hexène</i>	0,15	n.d	0,43	0,10	n.d	0,33	0,9
<i>Trichloroéthène</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	
<i>Tetrachloroéthène</i>	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	

^aCoélué avec le décane

^bCoélué avec le benzaldéhyde

Néanmoins, les valeurs quantifiées en soufflage sont du même ordre de grandeur que celles déterminées en air intérieur, même si légèrement inférieures. Cela montre qu'il n'y a pas d'influence ou d'apport de COVs insufflés dans la pièce par le système de ventilation et en particulier en provenance de l'air extérieur. Les concentrations en air extérieur restent d'ailleurs très faibles, inférieures à $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la majorité des composés. Ces résultats sont en accord avec Godwin et Batterman (2007) qui ont également montré que les seuils de concentration de COVs en air extérieur n'excédaient pas $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ lors de leurs prélèvements dans 64 classes réparties parmi 9 écoles primaires aux Etats-Unis en 2003 [15].

La comparaison des concentrations intérieures par rapport aux valeurs extérieures met en évidence de grands écarts. Cette constatation est d'ailleurs en parfait accord avec les résultats de la précampagne de 2013. Dans le Tableau IV- 7 sont répertoriées les concentrations déterminées en air extérieur ainsi que pour chaque COV, le rapport I/E. Ce rapport a été calculé en divisant la moyenne arithmétique des concentrations en air intérieur par la moyenne arithmétique des concentrations en air extérieur pour chaque COV. Une représentation graphique de ces ratios est également présentée en Figure IV- 20 avec une comparaison aux valeurs déterminées lors de la précampagne de 2013 ainsi qu'aux valeurs déterminées dans les bureaux et écoles par l'étude AIRMEX [18].

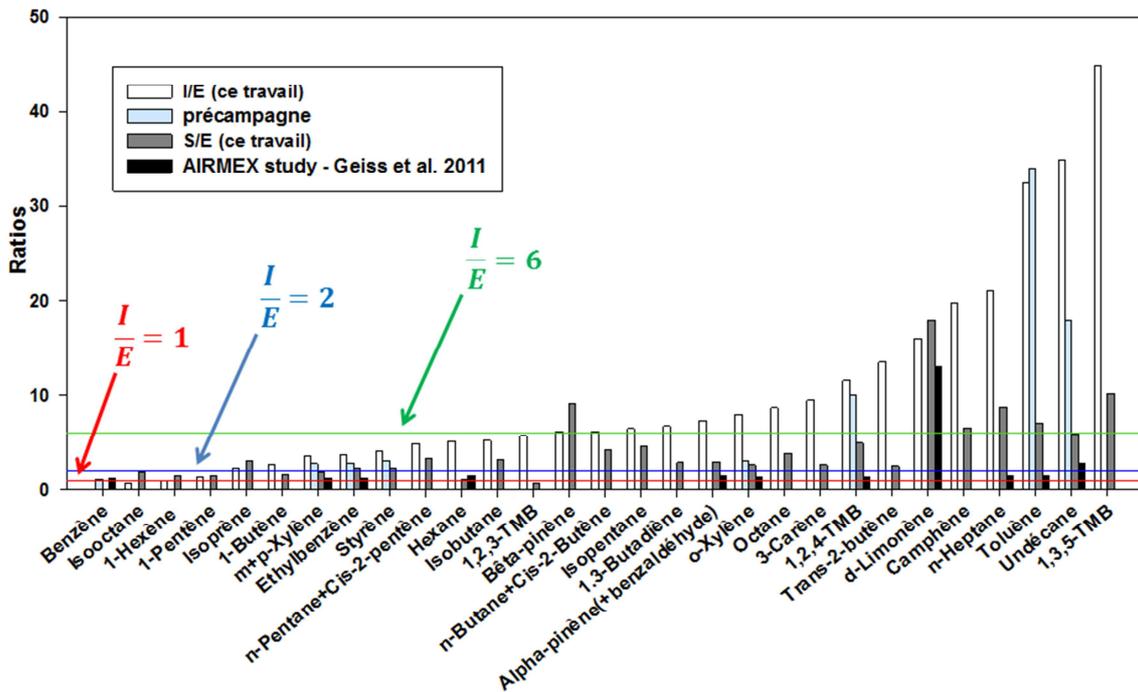


Figure IV- 20 Présentation des ratios [intérieur]/[extérieur] et [soufflage]/[extérieur] pour les COVs identifiés lors de la campagne MERMAID. Comparaison avec les valeurs de la précampagne et de l'étude européenne AIRMEX (rapport des médianes) [18].

D'un point de vue général, il est fréquemment indiqué que lors de la recherche de sources intérieures de polluants le ratio I/E doit être supérieur à 1 [38,39]. Par ailleurs, Geiss et al. [18] recommandent de sélectionner les COVs pour lesquels le ratio I/E est supérieur à 2 et effectue même

une séparation entre les COVs prédominants en air intérieur ($I/E > 6$) et les COVs qui ne proviennent pas de sources intérieures (I/E proche de 1).

Globalement, les ratios retrouvés au collège THPE 3 sont élevés et supérieurs à ceux de l'étude AIRMEX. A l'exception de 2 COVs, l'isooctane et le 1-héxène, la totalité des ratios I/E sont largement supérieurs à 1 ce qui traduit la présence d'une ou plusieurs sources intérieures.

Si l'on classe les composés selon ces mêmes catégories on retrouve que le toluène, le 1.3.5-TMB, le undécane, le n-heptane, le camphène, le d-limonène, le 1.2.4-TMB, le 3-carène, l'octane, le o-xylène, l'alpha et bêta-pinènes et l'isopentane sont des espèces prédominantes en air intérieur. Ces résultats sont globalement en accord avec Godwin et Batterman [15] qui ont trouvé des ratios I/E supérieurs à 10 pour l'éthylbenzène, les xylènes, le d-limonène et l'alpha-pinène et supérieurs à 4 pour le toluène et le styrène.. Il est à noter que les aldéhydes et cétones, notamment le formaldéhyde et l'acétone, sont probablement prédominants en air intérieur mais au vu des résultats présentés, les composés carbonylés ne sont pas pris en compte même s'ils restent majoritaires. Néanmoins, il est surprenant de constater que l'origine du 1.3.5-TMB est intérieure, ce composé étant utilisé dans les carburants et des goudrons. Il est cependant également utilisé dans la formulation des peintures, encres, vernis et pesticides selon l'INRS. Dans le cas du toluène, le COV nettement majoritaire de cette campagne, le ratio I/E est égal à 32,5. Nos collaborateurs de l'EMD qui effectuent également des mesures *in situ* des émissions en COVs des matériaux [40] ont identifié que la source principale responsable de la présence de toluène est le sol de la salle de classe. De la même manière, Pegas et *al.* ont également reporté des concentrations en BTEX importantes dans 2 écoles sur les 14 étudiées et émettent l'hypothèse que le sol en vinyl pourrait être responsable des émissions [20]. Récemment, Rella et *al.* ont aussi mis en évidence que l'émission de COVs, essentiellement de l'indane et des xylènes, provenant du sol en résine epoxy des salles de classe, était responsable d'une contamination sévère de l'air de l'école [41].

Concernant les xylènes et l'éthylbenzène, les ratios varient entre 3,5 et 8 au collège THPE 3, et des valeurs du même ordre de grandeur ont été mesurés dans 2 écoles situées en Turquie [23].

Les terpènes, quant à eux, montrent tous des rapports I/E largement supérieurs à 1 ce qui témoigne d'une source intérieure due à l'application du produit ADOQ 50 à plusieurs reprises. Cette observation est en accord avec de nombreuses études récentes qui montrent que les monoterpènes sont des polluants majeurs de l'air intérieur dont l'origine des émissions est exclusivement endogènes [42,43]. Le d-limonène et l'alpha-pinène sont les terpènes majoritaires.

D'une manière analogue ont été déterminés les ratios des concentrations en sortie de soufflage sur les concentrations extérieures, et là encore on constate que les valeurs sont bien supérieures à 1 ce qui corrobore bien le fait que les sources ne proviennent pas de l'air extérieur. Ainsi, l'air en provenance du soufflage n'est pas représentatif de l'air extérieur comme on pouvait l'imaginer. Néanmoins les valeurs S/E sont systématiquement inférieures aux valeurs I/E ce qui confirme que les

sources d'émissions sont localisées dans la pièce de mesures et qu'elles ne sont pas insufflées *via* le système de ventilation.

IV.3.9. Conclusion

La campagne de mesures du projet MERMAID, financée par le MEDDE et l'ADEME dans le cadre du programme de recherche PRIMEQUAL, a été l'occasion de mettre en application la méthode de prélèvement et d'analyse développée pour les 52 COVs. Ainsi 145 tubes contenant un adsorbant de type Air Toxic ont été échantillonnés avec le préleveur automatique 20 voies conçu par notre équipe puis analysés en ATD-GC-FID. Un certain nombre de duplicats effectués avec le préleveur 2 voies puis analysés en ATD-GC-MS ont été utilisés afin de confirmer la présence des COVs quantifiés. Toutefois, nous avons subi une perte d'échantillons non négligeable s'élevant à 28 %. Une des causes principale pouvant être due à un mauvais tassement de l'adsorbant dans les tubes lors de la fabrication.

Malgré cela, sur les 2 semaines de campagne, la majeure partie des 52 COVs, à l'exception du chlorobenzène et des tri- et tetrachloroéthène, a été identifiée révélant une sélection des molécules bien adaptée pour la campagne de ce projet. De plus, la présence d'outils analytiques permettant des analyses similaires aux nôtres a permis de confronter les résultats obtenus afin de mettre en évidence les éventuels dysfonctionnements de notre méthode. Ainsi il a été constaté que le préleveur automatique utilisé pour la première fois lors de cette campagne, présentait une surchauffe au niveau des électrovannes directement en contact avec les tubes en acier inoxydable utilisés pour le prélèvement. Il est probable que cela ait engendré la perte de certaines molécules surtout lorsque les concentrations en air intérieur sont faibles.

La méthode couplant des prélèvements sur site suivis d'une analyse différée au laboratoire permet néanmoins d'obtenir les variations temporelles des concentrations en COVs. Ces dernières sont en accord avec les valeurs déterminées par l'EMD lors de la précampagne et sont du même ordre de grandeur qu'un certain nombre d'études effectuées dans des écoles. En outre, il a pu être mis en évidence que certaines molécules comme le toluène, polluant majoritaire de ce bâtiment labellisé THPE, suivaient les variations du système de ventilation double flux. L'intercomparaison des polluants montrant des profils similaires dans le temps a permis de montrer que les alcanes en C₈ et C₁₁ se comportaient de la même manière que le toluène avec une bonne corrélation. Il en est de même pour les isomères du triméthylbenzène. En revanche, malgré leur appartenance à une même famille chimique, l'éthylbenzène, le styrène et les isomères du xylène ont montré des comportements différents. Afin de corroborer ces résultats il serait nécessaire de réaliser un nombre d'échantillons plus conséquent.

Concernant les performances de notre méthode pour les alcanes et quelques monoaromatiques, même si les profils sont systématiquement similaires à ceux observés par les appareils de nos collaborateurs, il a été relevé certains biais sur les valeurs des concentrations. Des améliorations certaines sont donc à apporter à notre système au niveau de l'étape de prélèvement (adsorbant pour le undécane, électrovanne, etc.). Pour les alcènes, il a été montré que la méthode n'est pas adaptée pour les composés les plus légers probablement à cause de la température de piégeage. De plus, les faibles niveaux de concentration rendent la validation de la méthode difficile. Il serait probablement intéressant de tester de nouveau cette méthode dans une atmosphère plus polluée afin de vérifier sa fiabilité pour les alcènes possédant plus de 3 carbones équivalents.

En revanche, si les résultats sont encourageants pour les espèces précédentes, ils ont été décevants pour les composés carbonylés révélant qu'un travail de recherche supplémentaire sur le prélèvement devait être approfondi.

En outre, cette méthode peut être utilisée pour mettre en évidence certains phénomènes de réactivité chimique dans la mesure où le pas de temps des prélèvements est affiné avec soin afin de ne pas manquer les événements clés. L'application d'un produit riche en d-limonène avec addition simultanée d'ozone a eu pour conséquence la réduction du pic de d-limonène au détriment de la génération d'AOS mis en évidence par le SMPS. De même, il semble préférable d'utiliser des scrubbers d'ozone afin de s'assurer que ces espèces ne soient pas dégradées durant l'étape de piégeage. Notons ici que notre méthode analytique permet de quantifier le d-limonène non mesurable en GC « on-line » en raison de l'utilisation de la membrane Nafion.

Ainsi cette méthode, dont la première mise en œuvre a eu lieu lors de cette campagne intensive, semble bien adaptée à la mesure des variations temporelles des concentrations en COVs. En revanche, même si sa faisabilité certaine a été montrée, un certain nombre de réglages reste à optimiser. Face aux appareils analytiques lourds et encombrants, cette méthode reste simple d'utilisation ; la rendant tout à fait adaptée lors de campagne de mesures de grande envergure comme la campagne du projet MERMAID. Sa facilité de mise en œuvre en fait aussi un outil de choix pour la détermination des variations temporelles sur une période de prélèvement d'une journée voire de quelques heures pour laquelle le déplacement d'un instrument encombrant et long à remettre en fonctionnement ne se justifie pas.

Afin de compléter les études de la campagne du projet, une attention a également été apportée aux concentrations en particules dans ce bâtiment énergétiquement performant. Les systèmes de filtration particulaire devraient permettre d'obtenir une atmosphère moins polluée que dans certaines autres écoles, à l'image de l'école à énergie positive alsacienne (BEP) dont les résultats ont été présentés au chapitre III. Ainsi, dans le paragraphe suivant sont présentés les résultats concernant les particules et en particulier les HAPs qui y sont associés.

IV.4. Détermination des variations temporelles en HAPs adsorbés sur les particules et comparaison des concentrations en air intérieur / extérieur

Les variations temporelles présentées ci-dessous ont à la fois été obtenues en air intérieur et en air extérieur. Les prélèvements de particules en air intérieur et extérieur ont eu lieu entre le 14 avril et le 6 mai 2014. Les filtres ont été renouvelés tous les 3 à 4 jours en fonction de l'accessibilité aux systèmes de prélèvement conduisant à 6 périodes de prélèvement sur la durée totale de la campagne. A titre de rappel, pour chaque lieu de prélèvement ont été déployés 3 MicroVols opérant à $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ($2 \times \text{PM}_{2,5}$ et $1 \times \text{PM}_{10}$) et 1 impacteur à cascade dont les débits respectifs en air intérieur et extérieur sont de $0,5$ et $1,8 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ (soit $8,3$ et $30 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$). A raison de 4 filtres par impacteur et d'un filtre par MicroVol, un total de 42 filtres en air intérieur et 42 filtres en air extérieur ont été extraits et analysés selon la méthode décrite au chapitre II [44]. Pour ces mesures, des blancs de terrain ont été effectués à savoir 3 filtres de 47 mm correspondant aux filtres utilisés pour le dernier plateau de l'impacteur (filtration) et pour les MicroVols ; ainsi que 3 filtres de 25 mm utilisés pour les plateaux intermédiaires de l'impacteur à cascade. Ces filtres ont été pesés et stockés de la même manière que les filtres employés pour les prélèvements. Ils ont été transportés sur le lieu de la campagne où ils sont restés 2 semaines. Ils ont ensuite été pesés, extraits et analysés dans les mêmes conditions que les échantillons. Lorsque des HAPs ont été détectés sur les blancs, la moyenne des masses quantifiées sur les trois filtres constituant le blanc de terrain a été prise en compte dans les résultats présentés dans les parties qui suivent. En ce qui concerne les paramètres de confort au cours des mesures, les températures moyennes respectives à l'intérieur de la salle et à l'extérieur ainsi que l'écart-type étaient de $24,0 \pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$ et $13,6 \pm 1,4 \text{ }^\circ\text{C}$. Les taux d'humidité relative respectifs en air intérieur et extérieur étaient quant à eux de $35,6 \pm 5,0 \%$ et $63,5 \pm 9,6 \%$. Il est à noter que les MicroVols se sont parfois arrêtés sans raison au cours des prélèvements. Ces événements, matérialisés par des croix noires sur les figures présentées ci-dessous, se sont produits 3 fois en air extérieur et 1 fois en air intérieur.

IV.4.1. Résultats généraux obtenus avec l'impacteur

IV.4.1.1. Concentration en particules

La mesure des concentrations en particules avec l'impacteur à cascade a montré que les particules fines (PM_{10}) représentaient, en air intérieur, la part la plus importante des particules prélevées puisque seules ces masses ont pu être déterminées avec précision. En effet, à l'identique des résultats du chapitre III, si les masses collectées sur le filtre ultime étaient quantifiables au regard de l'incertitude de la microbalance utilisée, il a été impossible de déterminer avec précisions les quantités de particules impactées sur les plateaux supérieurs ($D_{ae} > 10 \text{ }\mu\text{m}$, $10 \text{ }\mu\text{m} > D_{ae} > 2,5 \text{ }\mu\text{m}$ et $2,5 \text{ }\mu\text{m} > D_{ae} > 1 \text{ }\mu\text{m}$). Ce cas de figure est identique au prélèvement des particules à l'école alsacienne BEP présenté au chapitre III. Cela révèle là encore, la grande efficacité du système de filtration mis en place au collège THPE 3.

Par ailleurs, l'Aerosol Particle Sizer (APS, gamme de taille de Dae entre 0,523 et 20 μm) utilisé sur la journée du 17 avril par nos collègues du PC2A (Lille) a permis de montrer non seulement que le mode des particules semble être centré sur 0,6 μm mais aussi que la concentration en nombre de particules varie d'un facteur 3 entre l'air extérieur et le soufflage. Ainsi, le système de ventilation équipé de filtres permet de réduire significativement le nombre de particules dont le diamètre aérodynamique (D_{ac}) est supérieur à 0,5 μm . Il est également à noter que l'APS n'a pas détecté de particules de taille supérieure à 2 μm sur cette journée de prélèvement. Les résultats fournis par le SMPS ont quant à eux montrés que l'impact du système de ventilation est très limité sur les particules ultrafines (entre 14 et 740 nm – diamètre de mobilité électrique).

IV.4.1.2. Concentrations en HAPs

Que ce soit en air intérieur ou en air extérieur, les HAPs associés aux particules de l'air ont été quantifiés dans la totalité des échantillons. Les concentrations restent néanmoins très faibles de l'ordre de la centaine de pg.m^{-3} . Afin de ne pas répéter les résultats présentés à partir de la page 250, aucun tableau n'a été réalisé pour appuyer le discours qui suit.

En air intérieur, les concentrations en HAPs totaux, correspondant à la somme de tous les HAPs sur la totalité des plateaux, varient de 215 à 720 pg.m^{-3} pour les périodes respectives du 28 avril au 2 mai et du 14 au 17 avril. Les concentrations retrouvées dans ce bâtiment labellisé THPE sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans l'école à énergie positive alsacienne (BEP) (chapitre III) égales à 435 pg.m^{-3} . En air extérieur, les concentrations totales en HAPs sont, de manière surprenante, également très faibles et varient de 174 à 600 pg.m^{-3} pour les périodes respectives du 24 au 28 avril et du 21 au 24 avril.

Concernant les HAPs pris individuellement, mis à part le naphthalène, l'acénaphène et l'acénaphylène non détectés ou seulement de manière ponctuelle selon les sites, les 13 autres HAPs ont été détectés à chaque fois. Le B[a]P, classé cancérigène du groupe 1, a été quantifié à des seuils de concentration également très faibles variant entre 14 et 38 pg.m^{-3} en air intérieur et 10 et 49 pg.m^{-3} à l'extérieur. En air intérieur, ces valeurs sont en accord avec les valeurs relevées dans d'autres études [45–49] ainsi qu'avec le niveau en B[a]P relevé à l'école BEP de 19 pg m^{-3} . Cela semble révéler qu'aucune source de HAPs ne semble provenir de ce type de bâtiment. Ainsi, les HAPs présents en air intérieur seraient exclusivement d'origine extérieure. Ce point sera discuté plus en détail au paragraphe IV.4.5.

Comme cela a été effectué au chapitre III, pour un nombre de cycles aromatiques donné, la proportion de HAPs liés aux particules les plus fines (PM_{10}) a été déterminée. Ce calcul a été réalisé dans le but de montrer que la majeure partie des HAPs de haut poids moléculaire était préférentiellement liée aux particules les plus fines. Ainsi, en air intérieur 87 % des HAPs possédant 5 et 6 cycles aromatiques, et 80 % en air extérieur, sont liés aux PM_{10} . En corrélation avec la température

moyenne ($T_{\text{ext}}=13,6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{\text{int}}=24,0^{\circ}\text{C}$), 91 % des HAPs possédant 3 cycles aromatiques, à savoir le fluorène, le phénanthrène et l'anthracène étaient liés aux PM_1 en air extérieur contre seulement 30 % en air intérieur. De plus, 63 % des HAPs à 4 cycles sont adsorbés sur les particules les plus fines en air extérieur contre 60 % en air intérieur. On peut tenter d'expliquer cette observation en supposant que la température ambiante étant plus faible en air extérieur, une condensation de ces molécules sur des particules existantes est envisageable. En effet, lorsque les COSVs pénètrent dans un environnement intérieur plus chaud, ils peuvent tendre à se partager en faveur de la phase gazeuse [50]. De plus, certains travaux de l'INERIS rapportent que les émissions de diesel sont responsables de la présence de HAPs possédant 3 ou 4 cycles aromatiques, à savoir le FLN, le PHE et le PYR [51] ; ainsi l'émission de ces molécules en grande quantité pourrait favoriser leur adsorption sur des particules de diamètre plus petit, émises également par les véhicules diesel. Toutefois, il n'est pas exclu que ce résultat soit dû à un artefact de quantification où les particules les plus grosses auraient été entraînées vers les plateaux inférieurs résultant en un biais dans les concentrations.

IV.4.2. Revue des études ciblant l'analyse des HAPs associés aux particules dans les écoles

Alors que de nombreuses études se sont intéressées à l'étude des COVs émis par les matériaux de construction, le mobilier ou encore à l'influence de la ventilation dans les écoles ; à notre connaissance seulement 2 études européennes très récentes semblent avoir ciblé les HAPs liés aux particules de l'air dans les bâtiments scolaires [52,53]. Néanmoins, si la spéciation chimique sur les HAPs est peu étudiée dans les écoles, les mesures des concentrations en particules, souvent les PM_{10} ou les $\text{PM}_{2,5}$ sont très répandues [37,52–59]. En effet, les particules constituent un des polluants majeur de l'air de par leurs effets notoires sur la santé. Ainsi, ces études tendent à mettre en évidence les sources potentielles et montrent la part importante de l'apport de l'air extérieur, surtout si les écoles sont localisées en milieu urbain. En termes de niveaux de concentrations en particules, ils sont très variables selon l'emplacement des écoles avec par exemple ces valeurs de $\text{PM}_{2,5}$ (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) : 11-27 en hiver et 12-27 au printemps dans 6 écoles italiennes situées près de zones à trafic automobile intense [53], 13-84 à Barcelone en Espagne, 4,3 - 73,1 (médiane: 37,0) en hiver et 9,8 - 55,1 (médiane: 22,1) en été dans 64 écoles situées au nord de Munich en Allemagne [60].

Concernant les 2 études ciblant la quantification des HAPs dans les écoles, l'une d'entre elle a été réalisée en Lituanie dans 5 écoles primaires pendant l'hiver 2011/2012 [52]. La somme des HAPs totaux (15 HAPs) quantifiés en air intérieur à la fois en phase gazeuse et particulaire ($\text{PM}_{2,5}$) varie de 20,3 à 131,1 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ et les émissions sont d'origine extérieure car les ratios I/E sont significativement inférieurs à 1. En effet, Krugly et *al.* soulignent que les concentrations en HAPs déterminées en air extérieur sont très supérieures aux moyennes d'Europe de l'ouest ce qui pourrait être dû à l'utilisation de véhicules plutôt anciens. De plus, comme au collège de Maubeuge, des niveaux particulièrement importants de fluorène et phénanthrène de l'ordre de 10 et 5 $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été détectés dans les $\text{PM}_{2,5}$; ce qui, selon Krugly et *al.*, pourrait être expliqué par des émissions provenant d'activités en air intérieur

comme la cuisine ou l'évaporation des matériaux. Les niveaux de concentration déterminés par cette étude en hiver sont en revanche bien supérieurs aux concentrations données par notre étude.

La seconde étude a été réalisée en hiver et au printemps 2011/2012 dans 6 écoles situées à Rome afin d'observer des variations saisonnières des concentrations en HAPs liés aux PM_{2,5} [53]. Il a d'ailleurs été montré que les concentrations hivernales étaient supérieures à celles déterminées au printemps-été. Cette étude a été conduite dans le cadre d'un projet européen nommé EXPAH (Population EXposure to PAHs) afin d'évaluer l'exposition des enfants et des personnes âgées aux HAPs adsorbés sur les particules dans des espaces hautement urbanisés. Les HAPs ciblés sont ceux supposés cancérigènes à savoir les B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[j]F, B[a]P, DB[a,h]A, B[g,h,i]P et IND dans les logements individuels, les écoles et les bureaux. Afin de comparer les valeurs obtenues au collège THPE 3 à celles obtenues lors de cette étude, le Tableau IV- 8 présente les valeurs des concentrations obtenues en air intérieur et extérieur pour le collège THPE 3 et pour les 6 écoles de l'étude italienne sur la période du printemps, période comparable à la nôtre.

Tableau IV- 8 Comparaison des HAPs liés aux PM_{2,5} avec l'étude italienne EXPAH

	Cette étude		Romagnoli et al. (2014) [53]- Italie				
<i>Intérieur</i>							
	Collège THPE 3 ^a	Ecole IAM ^b	Ecole IDR ^b	Ecole IVI ^b	Ecole IAP ^b	Ecole ICO ^b	Ecole ILS ^b
Intensité trafic	Faible	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Forte	Faible
B[a]A	0,010	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,04 ± 0,00
B[b]F	0,039	0,35 ± 0,05 ^c	0,27 ± 0,03 ^c	0,36 ± 0,15 ^c	0,12 ± 0,03 ^c	0,34 ± 0,03 ^c	0,19 ± 0,03 ^c
B[k]F	0,014						
B[a]P	0,025	0,08 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,11 ± 0,04	0,07 ± 0,03	0,16 ± 0,01	0,08 ± 0,01
IP	0,016	0,10 ± 0,02	0,08 ± 0,01	0,12 ± 0,05	0,09 ± 0,03	0,20 ± 0,04	0,09 ± 0,01
DB[a,h]A	0,077	0,03 ± 0,01	0,03 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,00
B[g,h,i]P	0,056	0,13 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,31 ± 0,13	0,10 ± 0,02	0,23 ± 0,02	0,12 ± 0,02
Σ8PAHs	0,238	0,74 ± 0,11	0,61 ± 0,07	1,02 ± 0,33	0,30 ± 0,09	0,73 ± 0,07	0,35 ± 0,04
<i>Extérieur</i>							
	Collège THPE 3 ^a	Ecole IAM ^b	Ecole IDR ^b	Ecole IVI ^b	Ecole IAP ^b	Ecole ICO ^b	Ecole ILS ^b
Intensité trafic	Faible	Moyenne	Forte	Forte	Moyenne	Forte	Faible
B[a]A	0,013	0,08 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,04 ± 0,03	0,17 ± 0,02	0,06 ± 0,03
B[b]F	0,054	0,43 ± 0,05 ^c	0,28 ± 0,07 ^c	0,44 ± 0,05 ^c	0,21 ± 0,09 ^c	0,47 ± 0,06 ^c	0,26 ± 0,04 ^c
B[k]F	0,020						
B[a]P	0,026	0,13 ± 0,00	0,07 ± 0,03	0,12 ± 0,03	0,09 ± 0,04	0,21 ± 0,05	0,12 ± 0,04
IP	0,023	0,17 ± 0,01	0,10 ± 0,02	0,16 ± 0,03	0,12 ± 0,05	0,23 ± 0,04	0,12 ± 0,04
DB[a,h]A	0,058	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,00	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,02 ± 0,01
B[g,h,i]P	0,040	0,30 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,34 ± 0,06	0,14 ± 0,07	0,29 ± 0,04	0,16 ± 0,05
Σ8PAHs	0,235	1,15 ± 0,05	0,66 ± 0,16	1,21 ± 0,19	0,42 ± 0,19	0,93 ± 0,13	0,48 ± 0,15

^aMoyenne arithmétique sur la durée de la campagne

^bMoyenne + Déviation standard (N=3)

^cQuantification de la somme des B[b]F+ B[k]F+ B[j]F

Globalement les valeurs des concentrations en HAPs déterminées au collège THPE 3 pour ces HAPs sont du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées dans les 6 écoles italiennes. Les valeurs sont plus faibles en air intérieur à THPE 3 ce qui peut s'expliquer par la différence de systèmes

de ventilation, double flux avec filtres dans notre étude et naturel en Italie. En air intérieur, la concentration sur la $\sum 8\text{PAHs}$ est de $0,24 \text{ ng.m}^{-3}$ à Maubeuge et varie de $0,30$ à $1,02 \text{ ng.m}^{-3}$ en air intérieur en Italie. En air extérieur, la $\sum 8\text{PAHs}$ est similaire à celle de l'air intérieur au collège de Maubeuge. Cette somme varie de $0,48$ à $1,21 \text{ ng.m}^{-3}$ en air extérieur dans les écoles situées à Rome. On devine ici que les ratios I/E sont proches ou inférieurs à 1 pour notre étude et le projet EXPAH ce qui confirme l'importance des sources externes et notamment l'influence du trafic automobile (cf. Tableau IV- 8). En revanche, les valeurs des concentrations en HAPs en air extérieur sont significativement plus faibles dans le Nord de la France ce qui s'explique aisément par la localité de la ville et par la différence de densité de population entre Rome et Maubeuge.

IV.4.3. Mise en évidence de l'erreur sur les prélèvements : comparaison des impacteurs à cascade aux MicroVols

Dans les paragraphes suivants, qui traitent de l'étude comparative des résultats obtenus par les MicroVols et les impacteurs, les valeurs obtenues avec l'impacteur à cascade ont été rapportées en PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$.

IV.4.3.1. Concentration en particules

Face à l'impossibilité de déterminer les masses des particules impactées, les mesures des concentrations en particules ont été effectuées sur la base des résultats obtenus avec les MicroVols (2 MicroVols $\text{PM}_{2,5}$ et 1 MicroVol PM_{10}). Cette méthode avait été également utilisée par l'EMD lors de la précampagne de mesures et les résultats avaient été invalidés pour cause d'incohérence entre les concentrations en $\text{PM}_{2,5}$ trouvées supérieures à celles des PM_{10} . La Figure IV- 21 ci-dessous représente donc les résultats obtenus par les MicroVols en air intérieur (rouge) et extérieur (bleu) pour les 6 préleveurs utilisés.

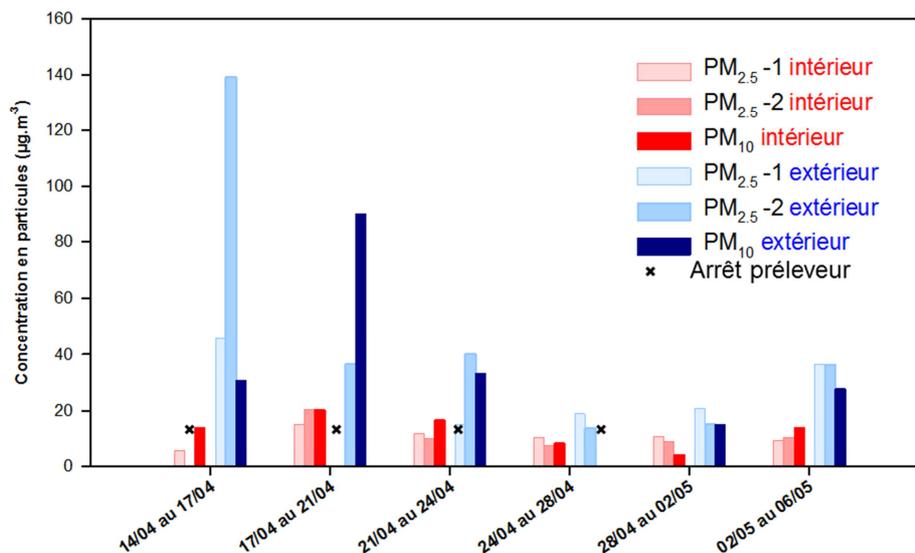


Figure IV- 21 Détermination des concentrations en particules en air intérieur et extérieur avec les MicroVols PM_{10} et $\text{PM}_{2,5}$

De la même manière que lors de la précampagne, on peut constater de nombreuses incohérences. Elles s’observent notamment en air extérieur lors de la période du 14 au 17 avril où non seulement les PM_{10} sont largement inférieures aux $PM_{2,5}$; mais on constate également que les 2 préleveurs pourtant identiques ne sont pas reproductibles. Les résultats observés sont un peu plus logiques en air intérieur à l’exception des prélèvements du 28 avril au 2 mai. De plus, les arrêts à répétition de certains préleveurs mènent à discuter de la fiabilité de ces systèmes.

Néanmoins, d’un point de vue qualitatif, on peut constater que les concentrations en particules sont environ 2 à 3 fois supérieures en air extérieur. De plus, en air intérieur, le peu d’écart observé entre les niveaux en PM_{10} et $PM_{2,5}$ laissent suggérer que l’essentiel des particules pénétrant dans la salle de classe sont des particules fines. On constate également, une diminution de la concentration en particules en air extérieur à partir de la période du 24 au 28 avril qui peut être expliquée par l’apparition de plusieurs épisodes pluvieux à partir de cette date.

IV.4.3.2. Concentration en HAPs totaux

L’utilisation des MicroVols lors de la campagne a été envisagée dans un but comparatif afin de confronter les résultats obtenus par notre méthode à ceux obtenus par un autre système de prélèvement. Rappelons cependant que l’efficacité de collection de l’impacteur à cascade est de 50 % sur chaque plateau et que l’erreur évaluée sur le prélèvement est de l’ordre de 20 à 30 % selon les HAPs. Les concentrations en HAPs déterminées pour les classes de diamètre aérodynamique donnent donc de bonnes approximations de la distribution de ces molécules.

La Figure IV- 22 permet la comparaison, en air intérieur (rouge) et extérieur (bleu), des résultats obtenus sur les concentrations en HAPs totaux adsorbés sur les particules. Les valeurs déterminées avec l’impacteur à cascade sont ici ramenées en équivalent PM_{10} et $PM_{2,5}$ (hachures).

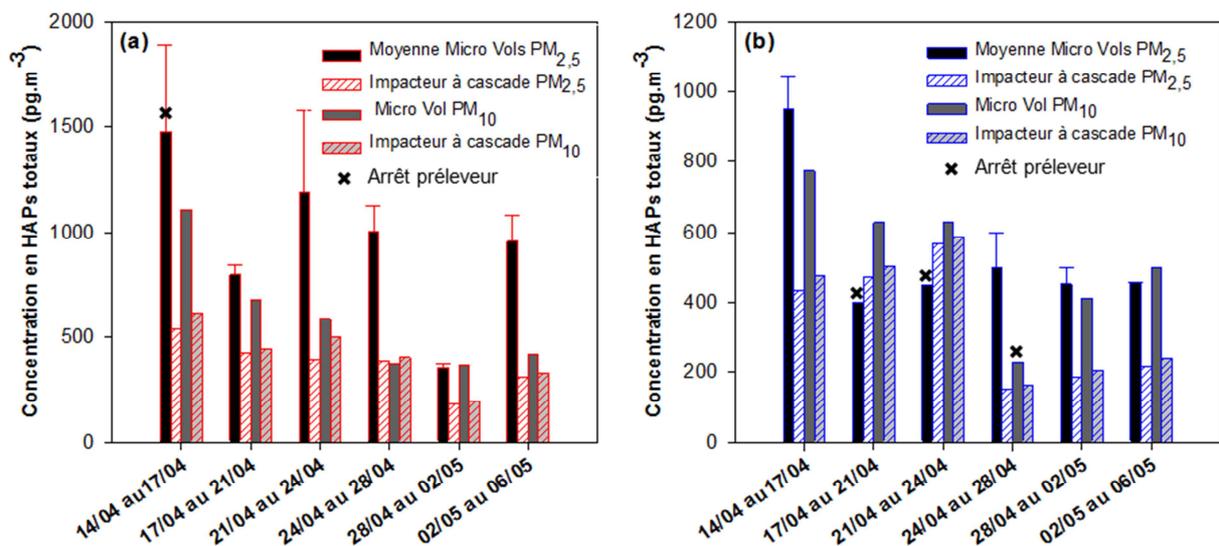


Figure IV- 22 Comparaison des concentrations en HAPs totaux adsorbés sur les particules obtenus avec les impacteurs à cascade ou les MicroVols : (a) En air intérieur, (b) En air extérieur

Premièrement, si l'on considère uniquement les HAPs quantifiés sur les particules prélevées par les MicroVols. En air intérieur, les résultats sont globalement incohérents puisque les concentrations relevées sur les préleveurs de PM_{2,5} restent bien supérieures à celles relevées sur les préleveurs de PM₁₀. En revanche, les résultats sont davantage cohérents en air extérieur à l'exception de la période du 24 au 28 avril qui s'explique par l'arrêt du prélèvement sur une période indéterminée.

Dans un 2nd temps, si on considère uniquement les résultats provenant des impacteurs à cascade, les résultats semblent cohérents entre les PM_{2,5} et PM₁₀ au regard des incertitudes d'environ 30 %, que ce soit en air intérieur ou extérieur.

Dans un 3^{ème} temps, en comparant maintenant les résultats obtenus par les impacteurs à cascade on observe, quel que soit la période de prélèvement, un écart considérable variant entre 30 et 50 % entre la valeur quantifiée par les MicroVols et celles des impacteurs. Cette erreur sur la mesure semble être indépendante du débit de l'impacteur puisqu'elle se retrouve en air intérieur comme extérieur. De plus, Romagnoli *et al.*, ont utilisé dans le cadre du projet EXPAH des préleveurs bas débit (6-10 L.min⁻¹) en air intérieur et moyen débit (38 L.min⁻¹) en air extérieur et ont montré que les résultats étaient équivalents en termes de concentrations [53]. Il semble donc peu probable que nos résultats diffèrent à cause des débits variables selon les préleveurs.

Toutefois, ces résultats sont obtenus sur la quantification des HAPs totaux. Etant donné que les HAPs adsorbés préférentiellement sur les particules sont les HAPs de haut poids moléculaire, il est vérifié dans la partie suivante si ces tendances sont également observées sur les concentrations en HAPs pris individuellement.

IV.4.3.3. Evaluation de l'erreur sur les HAPs individuels

Sur la Figure IV- 23 sont représentées les concentrations de chaque HAP quantifiés sur les PM_{2,5} pour les 2 MicroVols et l'impacteur à cascade. La période choisie est celle du 14 au 17 avril car de grandes variations ont été observées entre les 2 appareils (cf. Figure IV- 22) à la fois en air intérieur et extérieur. Le niveau des blancs de terrain a également été représenté afin de constater que des quantités non négligeables de HAPs légers ont été détectées dans ceux-ci. En revanche, l'analyse des blancs n'a pas révélé la présence de HAPs lourds.

Les différences observées sur les HAPs totaux entre les impacteurs et les MicroVols sont également discernables sur la totalité des HAPs considérés individuellement, quel que soit leur poids moléculaire mais semblent plus marquées sur les HAPs légers (cf. PHE en Figure IV- 23 a). Cela confirme que l'erreur est bien due au prélèvement et confirme qu'elle varie entre 30 et 50 % si l'on se base sur les valeurs obtenues avec les MicroVols. Notre méthode fournit donc uniquement des ordres de grandeur. Néanmoins, au regard des très faibles concentrations quantifiées au collège de Maubeuge cela ne semble pas réellement problématique, l'un des intérêts étant de voir si le milieu échantillonné est très pollué ou non.

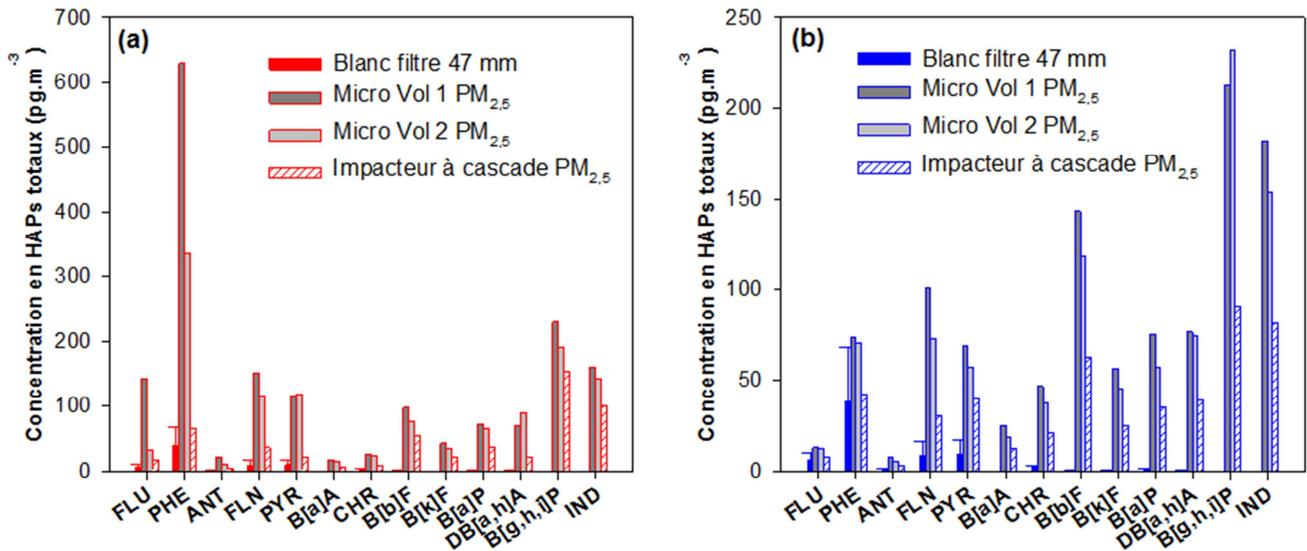


Figure IV- 23 Comparaison des concentrations en HAPs individuels adsorbés sur les particules obtenus avec les impacteurs à cascade ou les MicroVols pour la période du 14 au 17 avril 2014 : (a) En air intérieur, (b) En air extérieur. Rappel : un des 2 préleveurs $PM_{2,5}$ s'est arrêté en air intérieur à cette période mais ne semble pas se voir (ou très peu) sur les concentrations en HAPs

La comparaison des résultats obtenus avec les impacteurs à cascade et les MicroVols a donc révélé qu'une erreur non négligeable est à prendre en considération dans nos résultats. Néanmoins, l'impacteur à cascade est un dispositif de prélèvement qui permet d'obtenir les tendances des concentrations en fonction de la distribution en taille des particules. Ainsi, dans les paragraphes qui suivent sont décrites les variations temporelles des différents HAPs en air intérieur et extérieur sur toute la durée de la campagne et issues seulement des données obtenues avec les impacteurs à cascade. Les résultats sont également discutés au regard de la distribution en taille des particules.

IV.4.4. Variations temporelles des HAPs

IV.4.4.1. Les HAPs totaux

Les concentrations en HAPs totaux déterminées pour chaque période de prélèvement avec les impacteurs à cascade ont été ramenées aux valeurs correspondantes dans les PM_1 , les $PM_{2,5}$ et les PM_{10} afin de bien constater la proportion importante de HAPs adsorbés aux particules fines par rapport aux particules plus grosses. Les résultats sont présentés en Figure IV- 24 et montrent bien que les HAPs sont majoritairement associés aux PM_1 ce qui est en accord avec l'étude menée au chapitre III [61].

Tout d'abord il est remarquable de voir que les concentrations en HAPs sont globalement plus importantes durant la 1^{ère} semaine de la campagne par rapport à la 2^{ème} période (à partir du 24 avril). De plus, les concentrations en air intérieur et extérieur ne montrent pas de différences significatives ce qui suggère que les sources de HAPs sont exclusivement extérieures. Ce résultat est donc conforme à nos attentes puisqu'aucune source de HAP n'a été recensée dans ce collège.

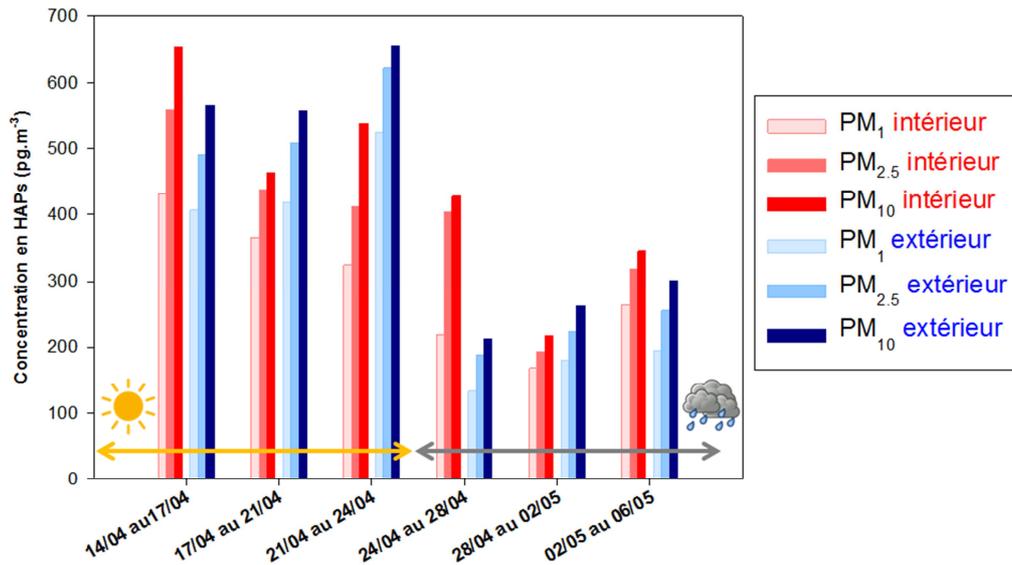


Figure IV- 24 Variations temporelles observées sur les HAPs totaux obtenues avec les impacteurs à cascade

En revanche, une exception notable sur la période du 24 au 28 avril 2014 met en évidence des concentrations en HAPs en air intérieur supérieures aux valeurs extérieures ; elles restent toutefois très faibles. Afin de tenter d'expliquer ce fait remarquable, nous pouvons émettre l'hypothèse que les nombreux épisodes pluvieux à partir de cette période ont eu pour conséquence principale la diminution des concentrations extérieures en HAPs. En effet, le temps s'est révélé particulièrement beau pendant la 1^{ère} période tandis que de nombreux épisodes pluvieux se sont produits ensuite. Ainsi, la pluie a fait précipiter les particules au sol ayant pour conséquence des prélèvements moins riches en particules et donc aussi en HAPs. Cette observation est confirmée par la Figure IV- 21 qui représente les concentrations en particules. En effet, même si elles sont biaisées, il a été soulevé qualitativement que les 3 derniers prélèvements donnent des valeurs de concentration plus faibles en air extérieur. Quant aux valeurs de concentrations en HAPs en air intérieur, si elles sont supérieures aux valeurs extérieures c'est parce que les HAPs sont probablement restés piégés à l'intérieur de la salle de classe car le système de ventilation a été coupé au début de la période de prélèvement correspondant au weekend, soit pendant 50 % de la durée d'échantillonnage.

IV.4.4.2. Variations temporelles des HAPs individuels et distribution en taille

La Figure IV- 25 présente les variations temporelles obtenues pour les HAPs possédant 3 et 4 cycles aromatiques. Les concentrations sont représentées en fonction du diamètre aérodynamique.

Le phénanthrène a été choisi comme étant représentatif des HAPs possédant 3 cycles aromatiques. Il est majoritairement présent sous forme gazeuse mais on constate ici qu'il est malgré tout quantifié sur les particules de toutes les classes de diamètres en air intérieur, essentiellement les plus grosses particules. On remarque d'ailleurs que les concentrations en HAPs totaux plus importantes du 24 au 28 avril peuvent être en partie dues à l'augmentation des concentrations en HAPs

de faible poids moléculaire, surtout le phénanthrène. En revanche, en air extérieur le phénanthrène semble n'être présent que sur les particules les plus fines, comme cela a été constaté dans le paragraphe traitant des résultats généraux. Ainsi, on peut supposer qu'une certaine proportion des particules fines provenant de l'air extérieur ait coagulé une fois à l'intérieur ou alors qu'il y ait eu une redistribution des vapeurs.

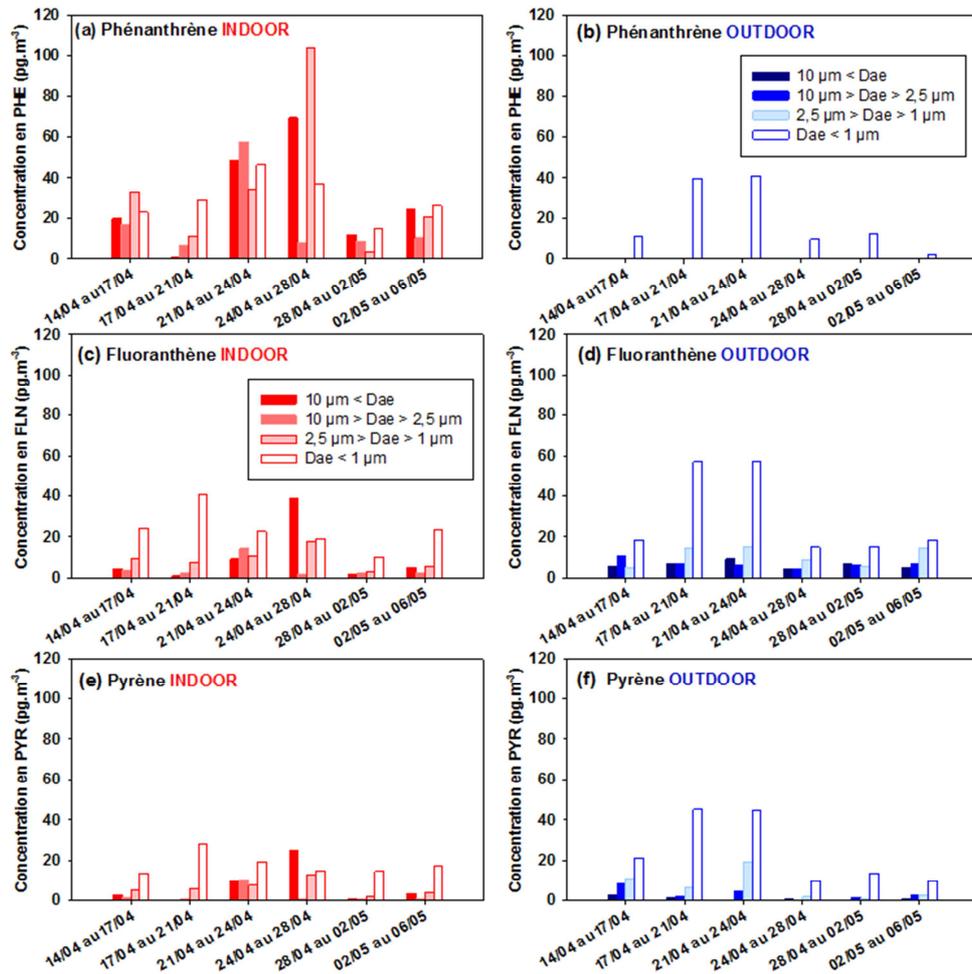


Figure IV- 25 Variations temporelles des concentrations en HAPs possédant 3 ou 4 cycles aromatiques en fonction du diamètre aérodynamique des particules : comparaison air intérieur/extérieur

Le pyrène et le fluoranthène possèdent, quant à eux, 4 noyaux aromatiques. D'après la Figure IV- 25c)-d) et e)-f) on remarque que les concentrations intérieures sont légèrement inférieures aux valeurs extérieures et que les distributions semblent légèrement variables. En effet, en air extérieur, ces 2 molécules semblent être clairement majoritaires sur les PM_{10} alors que la répartition est moins marquée en air intérieur confirmant l'hypothèse d'un processus de coagulation au moins partiel. Par ailleurs, ces molécules étant situées à l'interface gaz/particules, il est probable que l'augmentation de la température ambiante (env. 24 °C) engendre leur volatilisation partielle aboutissant à une répartition différente sur les tailles de particules. De plus, les comparaisons de la Figure IV- 25 c) et e) et de la Figure IV- 25 d) et f) mettent en évidence des profils strictement identiques pour ces molécules, dans

un même milieu. Dans une moindre mesure la Figure IV- 25 b) possède également un profil semblable à d) et f). Cela laisse à penser que les sources d'émissions extérieures sont communes et que le comportement de ces HAPs dans les mêmes conditions est similaire.

Cette observation est encore plus remarquable sur les HAPs possédant 5 et 6 cycles aromatiques dont un certain nombre de profils sont présentés en Figure IV- 26.

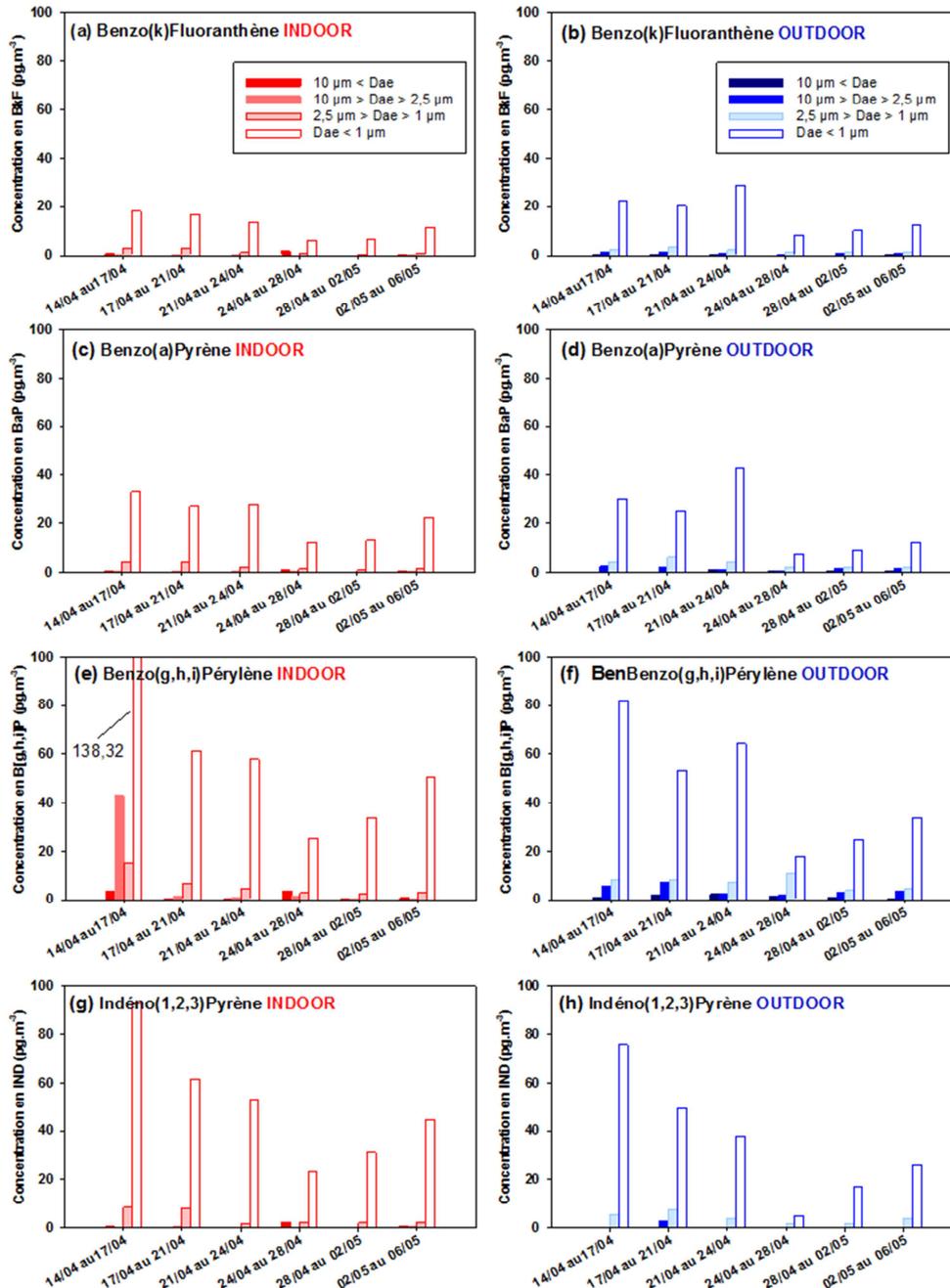


Figure IV- 26 Variations temporelles des concentrations en HAPs possédant 5 ou 6 cycles aromatiques en fonction du diamètre aérodynamique des particules : comparaison air intérieur/extérieur

En effet, on remarque que le profil obtenu pour chaque HAP pris individuellement est quasi identique au profil de concentrations représenté en Figure IV- 24 pour les HAPs totaux. En accord avec ce qui a été montré par d'autres études et au chapitre III [61], les HAPs de haut poids moléculaire sont essentiellement adsorbés sur les particules les plus fines.

Le benzo[k]fluoranthène et le benzo[a]pyrène ont des profils de concentration, en air intérieur et extérieur, rigoureusement identiques qui se distinguent légèrement du profil mis en évidence précédemment pour les HAPs à 3 et 4 noyaux aromatiques. Les concentrations mesurées sont également plus faibles. Le benzo[g,h,i]pérylène et l'indéno[1,2,3]pyrène atteignent des concentrations environ 2 fois plus importantes. Ces HAPs à 6 cycles aromatiques présentent également un profil très proche de celui des benzo[k]fluoranthène et benzo[a]pyrène.

En revanche, contrairement à ce qui a été observé pour les HAPs légers pour la période du 24 au 28 avril, les concentrations en HAPs à 5 et 6 noyaux mesurées en air intérieur sont globalement légèrement supérieures aux valeurs extérieures, d'un facteur 2 environ. Le phénomène semble donc moins marqué pour les HAPs les plus lourds.

Ces résultats mettent en évidence qu'il est envisageable et d'intérêt d'étudier les variations temporelles des HAPs avec un impacteur à cascade ce qui permet en plus d'obtenir l'évolution de la distribution des concentrations en HAPs en fonction de la granulométrie des particules. On voit également que ce dispositif pourrait permettre d'étudier plus en détails le comportement de ces molécules.

IV.4.5. Concentrations intérieures et extérieures : source des HAPs

De la même manière que ce qui a été effectué pour les COVs lors de la campagne, les ratios des concentrations intérieures divisées par les concentrations extérieures (I/E) ont été calculés pour chaque HAP sur la base des concentrations en HAPs totaux (somme des HAPs sur tous les plateaux). Ces résultats sont représentés ci-dessous sous forme graphique sur la totalité de la période de mesure afin d'observer l'évolution de ce ratio (Figure IV- 27).

Les résultats concernant les HAPs à 3 cycles (Figure IV- 27 a) sont difficilement interprétables en terme de détermination de source puisqu'il n'est pas d'usage de piéger ces molécules en phase particulaire. D'autant qu'il est surprenant d'observer des valeurs bien supérieures à 1 au début et à la fin de la campagne. De plus, ces valeurs mesurées avant et après la campagne correspondent à des périodes où la pièce de mesures n'était pas en conditions stables. Afin de ne pas risquer d'interprétations dangereuses, cela ne sera pas discuté davantage.

L'observation de l'évolution des ratios pour les HAPs à 4, 5 et 6 noyaux aromatiques (Figure IV- 27 b-c-d) est en accord avec les résultats observés précédemment à savoir que les HAPs proviennent bien de sources extérieures puisque tous les ratios sont autour de 1, à l'exception de la période du 24 au 28 avril où le ratio augmente environ d'un facteur 4 pour le pyrène, 3 pour les

benzo[a]anthracène et fluoranthène, 2 pour le chrysène, 5 pour le dibenzo[a,h]anthracène et 2 pour le benzo[a]pyrène ainsi que d'un facteur 3 pour l'indéno[1,2,3]pyrène. Cette constatation corrobore donc l'explication donnée précédemment puisque les concentrations mesurées en air extérieur ont diminué. Néanmoins, il est surprenant de constater que certains ratios correspondant à certaines molécules à 5 et 6 cycles ne subissent pratiquement aucune variation dans le temps (voir Figure IV- 27c et d).

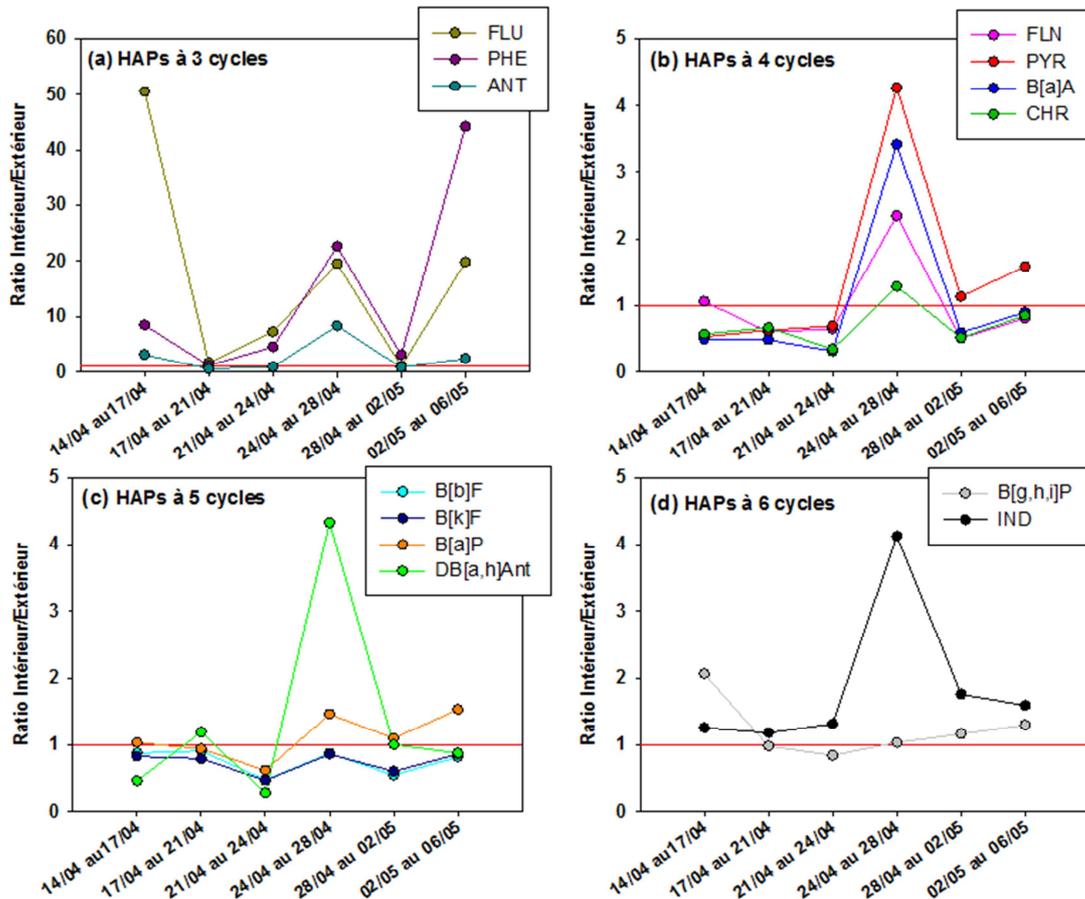


Figure IV- 27 Représentation graphique de l'évolution des ratios I/E au cours de la campagne MERMAID pour : (a) I/E sur la totalité des HAPs à 3 cycles, (b) I/E sur la totalité des HAPs à 4 cycles, (c) I/E sur la totalité des HAPs à 5 cycles, (d) I/E sur la totalité des HAPs à 6 cycles

Concernant les ratio I/E référencés dans la littérature, Romagnoli et *al.*, a montré que la totalité des ratios calculés pour les 6 écoles sont inférieurs ou proches de 1, en hiver et en été. Les résultats de Krugly et *al.* sont aussi en accord à l'exception des ratios I/E pour les composés légers qui parfois excèdent 1. Il a d'ailleurs montré que les ratios I/E pour les HAPs à 4 noyaux aromatiques étaient proches de 0,5, ce que nous observons également hormis pour la période du 24 au 28 avril 2014.

Ces comparaisons ont été élargies à différents environnements à savoir des bureaux et des logements privés, plus étudiés en termes d'émissions de HAPs. Les valeurs de ratio I/E déterminées au collège sont à nouveau en accord avec les études suivantes : 0.31-0.78 en hiver et 0.73-0.98 en été dans des bureaux en Italie [62], proche de 1 pour les HAPs considérés comme non volatils (MW > 228

g.mol^{-1}) et entre 1,2-3,7 pour les HAPs volatils ($\text{MW} < 206 \text{ g.mol}^{-1}$) dans des logements individuels aux Etats-Unis [63], les valeurs les plus hautes étant atteinte sur la période estivale. De même, des valeurs de I/E entre 0,05 et 0,36 ont été reportées dans des logements lithuanien en cas d'absence de sources de combustion [64]. Par ailleurs, cette étude met en évidence des valeurs de ratio très faible dans un bâtiment nouvellement construit avec des critères d'isolation thermique, les valeurs de I/E allant de 0,05 à 0,25 pour les HAPs.

IV.4.6. Evaluation du risque cancérigène : calcul du BaP_{eq}

Dans un souci de comparaison avec les résultats obtenus au chapitre III, une attention supplémentaire a été apportée à l'évaluation du risque de cancérogénicité au collège dû à l'exposition aux HAPs. Les valeurs de l'indicateur BaP_{eq} , calculées avec la formule (III-2) présentée au chapitre III, figurent dans le Tableau IV- 9.

Tableau IV- 9 Evaluation de l'indicateur BaP_{eq}

BaP_{eq} (ng.m^{-3})	14/04 au 17/04/2014	17/04 au 21/04/2014	21/04 au 24/04/2014	24/04 au 28/04/2014	28/04 au 02/05/2014	02/05 au 06/05/2014
Intérieur	0,08	0,06	0,06	0,05	0,03	0,05
Extérieur	0,11	0,07	0,12	0,02	0,03	0,04

L'école à énergie positive alsacienne BEP avait montré une valeur de $0,04 \text{ ng.m}^{-3}$ soit bien inférieure à la réglementation européenne qui fixe une concentration annuelle de 1 ng.m^{-3} . On peut constater ici que, aussi bien en air intérieur qu'extérieur, les concentrations mesurées au collège sont bien loin d'atteindre la limite fixée par la directive n°2004/107/CE. Cette école labellisée THPE est donc un environnement sain en ce qui concerne les niveaux de HAPs ce qui est à contraster avec l'étude récente lithuanienne dans 5 écoles localisées dans des environnements variés où les indices BaP_{eq} variaient entre 1,20 et $50,8 \text{ ng.m}^{-3}$ [52], soit bien au-dessus de la limite fixée par l'Europe.

IV.4.7. Conclusion

La campagne du projet MERMAID a été une nouvelle fois l'occasion de mettre en œuvre la méthode développée pour le prélèvement et l'analyse chimique des HAPs liés aux particules reposant sur l'utilisation d'impacteurs à cascade couplés à l'analyse par HPLC-fluorescence après extraction. Dans un but de comparaison, des préleveurs de particules possédant des diamètres de coupure à 10 et $2,5 \mu\text{m}$ ont été utilisés. Ces appareils ont été déployés simultanément en air intérieur et extérieur afin d'étudier les variations temporelles ainsi que de déterminer, dans la mesure du possible, l'origine des HAPs.

Comme observé lors de l'étude des 8 environnements intérieurs, il n'a pas été possible de peser avec précisions les particules impactées sur les plateaux du préleveur vu les faibles quantités récoltées. A l'avenir, lors de mesures en air intérieur il ne sera pas nécessaire de tenter une nouvelle

fois de déterminer les concentrations en particules car cette étape est chronophage et donne peu de résultats. Il est malgré tout aisé de conclure quant à la proportion de particules fines ($< 1 \mu\text{m}$) qui est dans tous les cas majoritaire. Ces résultats sont accord avec ceux obtenus par l'APS montrant que le mode des particules est centré sur $0,6 \mu\text{m}$. L'utilisation des MicroVols en substitut des impacteurs à cascade pour déterminer les concentrations en particules n'a pas réellement conduit à des résultats plus encourageants, l'erreur se situant à ce stade au niveau du prélèvement car les concentrations des $\text{PM}_{2,5}$ étaient supérieures à celles des PM_{10} ce qui est incohérent. La tendance a tout de même révélé que les concentrations en particules étaient supérieures en air extérieur.

Concernant les concentrations en HAPs, la comparaison des résultats obtenus entre les MicroVols et les impacteurs à cascade a révélé qu'une erreur de l'ordre de 30 à 50 % était à considérer lors de nos mesures. En considérant seulement les résultats obtenus avec les impacteurs à cascade qui semblaient cohérents entre eux, il a tout de même été possible de déterminer les variations temporelles des concentrations en HAPs en fonction de la distribution en taille des particules. Ces variations ont permis de souligner que le comportement de certains HAPs était identique. Ceci révèle potentiellement une source d'émission commune. La recherche de sources est un travail à part entière qui nécessite des recherches approfondies pour aboutir à des conclusions fiables. Il serait toutefois intéressant d'explorer cet axe de recherche par la suite.

L'étude des ratios I/E est, quant à elle, en parfait accord avec les variations des profils de concentrations des HAPs. En effet, les ratios sont proches ou inférieurs à 1 sur toute la période de mesure, à l'exception du prélèvement effectué entre le 24 et le 28 avril où les ratios sont entre 2 et 5 fois plus importants selon les HAPs. Ces résultats sont liés à de nombreux épisodes pluvieux qui ont fait diminuer les concentrations extérieures en HAPs et à la coupure du système de ventilation sur environ 50 % de la période de prélèvement en air intérieur.

Ainsi, cette méthode, malgré ses inconvénients, semble adaptée à la détermination des concentrations et de leurs évolutions au cours du temps. Des tests avec un pas de temps plus court pourraient être effectués à condition de prélever dans des environnements plus pollués, proche d'une source de combustion par exemple. Pour des études futures, il serait pertinent d'utiliser un système de mesure de débit plus précis qu'un rotamètre, dans le cas des impacteurs à cascade, ce qui permettrait de diminuer drastiquement l'erreur sur le volume d'air prélevé.

REFERENCES

- [1] C.J. Weschler, H.C. Shields, Potential reactions among indoor pollutants, *Atmospheric Environment*. 31 (1997) 3487–3495. doi:10.1016/S1352-2310(97)00219-7.
- [2] Journal Officiel de la République Française, Décret n°2010-1269 du 26 octobre 2010 relatif aux caractéristiques thermiques et à la performance énergétique des constructions, (2010). http://www.betcsharel.com/files/decret_2010-1269_du_26_octobre_2010.pdf.
- [3] P. Poggi, Réglementation thermique 2012, une rupture de méthode, mais de fortes modulations des exigences de performance. 1er volet : nouveaux mécanismes et différences par rapport à la RT 2005, *Qualité Construction*. 124 (2011).
- [4] C. Schoemaeker, M. Verrièle, B. Hanoune, D. Petitprez, N. Leclerc, M. Rizk, et al., Experimental and Modeling Characterizations of Indoor Air Quality in Low Energy Public Buildings in France – the MERMAID program, in: 2014. 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong-Kong.
- [5] M. Verrièle, C. Schoemaeker, B. Hanoune, N. Leclerc, N. Locoge, Do Low Energy Public Buildings (LEPB) comply with the Recent IAQ Regulations in France? What about unregulated VOC?, in: 2014. 13th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Hong-Kong.
- [6] 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/ttnamti1/files/ambient/airtox/to-11a.pdf>.
- [7] M. Jovanović, B. Vučićević, V. Turanjanin, M. Živković, V. Spasojević, Investigation of indoor and outdoor air quality of the classrooms at a school in Serbia, *Energy*. (2014). doi:10.1016/j.energy.2014.03.080.
- [8] P. Wargocki, D.P. Wyon, Providing better thermal and air quality conditions in school classrooms would be cost-effective, *Building and Environment*. 59 (2013) 581–589. doi:10.1016/j.buildenv.2012.10.007.
- [9] R. Becker, I. Goldberger, M. Paciuk, Improving energy performance of school buildings while ensuring indoor air quality ventilation, *Building and Environment*. 42 (2007) 3261–3276. doi:10.1016/j.buildenv.2006.08.016.
- [10] D. Mumovic, J. Palmer, M. Davies, M. Orme, I. Ridley, T. Oreszczyn, et al., Winter indoor air quality, thermal comfort and acoustic performance of newly built secondary schools in England, *Building and Environment*. 44 (2009) 1466–1477. doi:10.1016/j.buildenv.2008.06.014.
- [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] S. Rossignol, C. Rio, A. Ustache, S. Fable, J. Nicolle, A. Mème, et al., The use of a housecleaning product in an indoor environment leading to oxygenated polar compounds and SOA formation: Gas and particulate phase chemical characterization, *Atmospheric Environment*. 75 (2013) 196–205. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.03.045.

- [13] A. Tipler, N.T. Plant, M.D. Wright, Methodology for assessing the packing integrity of adsorbents within thermal desorption tubes and traps, *The Diffusive Monitor*. (2006). <http://www.hsl.gov.uk/media/1620/issue15.pdf>.
- [14] J.L. Adgate, T.R. Church, A.D. Ryan, G. Ramachandran, A.L. Fredrickson, T.H. Stock, et al., Outdoor, Indoor, and Personal Exposure to VOCs in Children, *Environmental Health Perspectives*. 112 (2004) 1386–1392. doi:10.1289/ehp.7107.
- [15] C. Godwin, S. Batterman, Indoor air quality in Michigan schools, *Indoor Air*. 17 (2007) 109–121. doi:10.1111/j.1600-0668.2006.00459.x.
- [16] 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.
- [17] SINPHONIE - Schools Indoor Pollution and Health :Observatory Network in Europe, (n.d.). <http://www.sinphonie.eu/>.
- [18] 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.
- [19] D. Kotzias, Indoor air and human exposure assessment – needs and approaches, *Experimental and Toxicologic Pathology*. 57, Supplement 1 (2005) 5–7. doi:10.1016/j.etp.2005.05.002.
- [20] P.N. Pegas, C.A. Alves, M.G. Evtugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, et al., Indoor air quality in elementary schools of Lisbon in spring, *Environmental Geochemistry and Health*. 33 (2011) 455–468. doi:10.1007/s10653-010-9345-3.
- [21] P.N. Pegas, C.A. Alves, M.G. Evtugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, et al., Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon, *Journal of Environmental Monitoring: JEM*. 13 (2011) 657–667. doi:10.1039/c0em00472c.
- [22] S.-C. Lee, H. Guo, W.-M. Li, L.-Y. Chan, Inter-comparison of air pollutant concentrations in different indoor environments in Hong Kong, *Atmospheric Environment*. 36 (2002) 1929–1940. doi:10.1016/S1352-2310(02)00176-0.
- [23] G. Demirel, Ö. Özden, T. Döğeroğlu, E.O. Gaga, Personal exposure of primary school children to BTEX, NO₂ and ozone in Eskişehir, Turkey: Relationship with indoor/outdoor concentrations and risk assessment, *Science of The Total Environment*. 473–474 (2014) 537–548. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.034.
- [24] R.-S. Jian, L.-Y. Sung, C.-J. Lu, Measuring real-time concentration trends of individual VOC in an elementary school using a sub-ppb detection μ GC and a single GC–MS analysis, *Chemosphere*. 99 (2014) 261–266. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.094.
- [25] 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.
- [26] 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.

- [27] B. Tolnai, G. Barkó, J. Hlavay, A. Gelencsér, Evaluation of Carbo-pack B adsorbent for the tube-type diffusive sampling of volatile organic compounds at ambient concentration, *Analyst*. 124 (1999) 1859–1863. doi:10.1039/A907872J.
- [28] J.H. Lee, S.A. Batterman, C. Jia, S. Chernyak, Ozone artifacts and carbonyl measurements using Tenax GR, Tenax TA, carbo-pack B, and carbo-pack X adsorbents, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 56 (2006) 1503–1517.
- [29] M.M. Rahman, K.-H. Kim, Potential hazard of volatile organic compounds contained in household spray products, *Atmospheric Environment*. 85 (2014) 266–274. doi:10.1016/j.atmosenv.2013.12.001.
- [30] H. Rothweiler, P.A. Wäger, C. Schlatter, Comparison of Tenax Ta and Carbotrap for sampling and analysis of volatile organic compounds in air, *Atmospheric Environment. Part B. Urban Atmosphere*. 25 (1991) 231–235. doi:10.1016/0957-1272(91)90058-M.
- [31] W.A. McClenny, M. Colón, K.D. Oliver, Ozone reaction with n-aldehydes (n=4–10), benzaldehyde, ethanol, isopropanol, and n-propanol adsorbed on a dual-bed graphitized carbon-carbon molecular sieve adsorbent cartridge, *Journal of Chromatography A*. 929 (2001) 89–100. doi:10.1016/S0021-9673(01)01132-3.
- [32] R. Pal, K.-H. Kim, Gas chromatographic approach for the determination of carbonyl compounds in ambient air, *Microchemical Journal*. 90 (2008) 147–158. doi:10.1016/j.microc.2008.05.007.
- [33] 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.
- [34] P. Wagner, W. Kuttler, Biogenic and anthropogenic isoprene in the near-surface urban atmosphere — A case study in Essen, Germany, *Science of The Total Environment*. 475 (2014) 104–115. doi:10.1016/j.scitotenv.2013.12.026.
- [35] 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.
- [36] 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).
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.

- [40] M. Rizk, M. Verrièle, 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.
- [41] 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.
- [42] S. Król, J. Namieśnik, B. Zabiegała, α -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.
- [43] 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).
- [44] C. Liaud, M. Millet, S. Le Calvé, An analytical method coupling Accelerated solvent Extraction and HPLC-fluorescence for the quantification of Particle-bound PAHs in Indoor Air sampled with a 3-stages Cascade Impactor, *Talanta*. 131 (2015). doi:10.1016/j.talanta.2014.05.027.
- [45] J.M. Delgado-Saborit, C. Stark, R.M. Harrison, Carcinogenic potential, levels and sources of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in indoor and outdoor environments and their implications for air quality standards, *Environment International*. 37 (2011) 383–392. doi:10.1016/j.envint.2010.10.011.
- [46] H. Fromme, T. Lahrz, M. Piloty, H. Gebhardt, A. Oddoy, H. Rüden, Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area, *Science of The Total Environment*. 326 (2004) 143–149. doi:10.1016/j.scitotenv.2004.02.002.
- [47] P.H. Fischer, G. Hoek, H. van Reeuwijk, D.J. Briggs, E. Lebret, J.H. van Wijnen, et al., Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam, *Atmospheric Environment*. 34 (2000) 3713–3722. doi:10.1016/S1352-2310(00)00067-4.
- [48] Y.Y. Naumova, J.H. Offenberg, S.J. Eisenreich, Q. Meng, A. Polidori, B.J. Turpin, et al., Gas/particle distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in coupled outdoor/indoor atmospheres, *Atmospheric Environment*. 37 (2003) 703–719. doi:10.1016/S1352-2310(02)00820-8.
- [49] Y.Y. Naumova, S.J. Eisenreich, B.J. Turpin, C.P. Weisel, M.T. Morandi, S.D. Colome, et al., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Indoor and Outdoor Air of Three Cities in the U.S., *Environmental Science & Technology*. 36 (2002) 2552–2559. doi:10.1021/es015727h.
- [50] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmospheric Environment*. 65 (2013) 205–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.050.
- [51] E. Leoz-Garziandia, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans l'air ambiant (HAP), LSQA, Inéris, 2000. www.lcsqa.org/system/files/rapfin00hapvfinale.pdf.
- [52] 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.

- [53] P. Romagnoli, C. Balducci, M. Perilli, M. Gherardi, A. Gordiani, C. Gariazzo, et al., Indoor PAHs at schools, homes and offices in Rome, Italy, *Atmospheric Environment*. 92 (2014) 51–59. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.03.063.
- [54] V.S. Chithra, S.M. Shiva Nagendra, Indoor air quality investigations in a naturally ventilated school building located close to an urban roadway in Chennai, India, *Building and Environment*. 54 (2012) 159–167. doi:10.1016/j.buildenv.2012.01.016.
- [55] N. Canha, S.M. Almeida, M. do C. Freitas, H.T. Wolterbeek, J. Cardoso, C. Pio, et al., Impact of wood burning on indoor PM_{2.5} in a primary school in rural Portugal, *Atmospheric Environment*. 94 (2014) 663–670. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.080.
- [56] I. Rivas, M. Viana, T. Moreno, M. Pandolfi, F. Amato, C. Reche, et al., Child exposure to indoor and outdoor air pollutants in schools in Barcelona, Spain, *Environment International*. 69 (2014) 200–212. doi:10.1016/j.envint.2014.04.009.
- [57] R. Laiman, C. He, M. Mazaheri, S. Clifford, F. Salimi, L.R. Crilley, et al., Characteristics of ultrafine particle sources and deposition rates in primary school classrooms, *Atmospheric Environment*. 94 (2014) 28–35. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.05.013.
- [58] S.M. Almeida, N. Canha, A. Silva, M. do C. Freitas, P. Pegas, C. Alves, et al., Children exposure to atmospheric particles in indoor of Lisbon primary schools, *Atmospheric Environment*. 45 (2011) 7594–7599. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.11.052.
- [59] M. Stranger, S.S. Potgieter-Vermaak, R. Van Grieken, Characterization of indoor air quality in primary schools in Antwerp, Belgium, *Indoor Air*. 18 (2008) 454–463. doi:10.1111/j.1600-0668.2008.00545.x.
- [60] H. Fromme, D. Twardella, S. Dietrich, D. Heitmann, R. Schierl, B. Liebl, et al., Particulate matter in the indoor air of classrooms—exploratory results from Munich and surrounding area, *Atmospheric Environment*. 41 (2007) 854–866. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.08.053.
- [61] C. Liaud, T. Dintzer, V. Tschamber, G. Trouvé, S. Le Calvé, Particle-bound PAHs quantification using a 3-stages Cascade Impactor in French indoor environments, *Environmental Pollution*. 195 (2014) 64–72.
- [62] G. Sangiorgi, L. Ferrero, B.S. Ferrini, C. Lo Porto, M.G. Perrone, R. Zangrando, et al., Indoor airborne particle sources and semi-volatile partitioning effect of outdoor fine PM in offices, *Atmospheric Environment*. 65 (2013) 205–214. doi:10.1016/j.atmosenv.2012.10.050.
- [63] K.H. Jung, M.M. Patel, K. Moors, P.L. Kinney, S.N. Chillrud, R. Whyatt, et al., Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort, *Atmospheric Environment*. 44 (2010) 4545–4552. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.08.024.
- [64] L. Kliucininkas, E. Krugly, I. Stasiulaitiene, I. Radziuniene, T. Prasauskas, A. Jonusas, et al., Indoor–outdoor levels of size segregated particulate matter and mono/polycyclic aromatic hydrocarbons among urban areas using solid fuels for heating, *Atmospheric Environment*. 97 (2014) 83–93. doi:10.1016/j.atmosenv.2014.08.010.

Conclusion générale

Afin de répondre aux objectifs initialement dictés par cette thèse qui consistaient à développer des méthodes d'échantillonnage rapides et simples ainsi que les méthodes analytiques adaptées au laboratoire en vue de la détermination temporelle des concentrations en COVs et en COSVs en air intérieur, de nombreuses étapes intermédiaires ont dû être validées.

Ainsi la recherche bibliographique présentée au chapitre I a permis de mieux connaître les polluants de l'air intérieur à la fois en phase gazeuse et particulaire ainsi que leur comportement notamment au niveau de leur réactivité chimique en air intérieur. Les méthodes adaptées au prélèvement de ces différents polluants ont également été listées. A l'issue de cette étude, le choix des techniques de prélèvements et d'analyses a été réalisé en fonction des moyens à disposition au laboratoire, à savoir, pour les COVs le piégeage de la phase gazeuse par des adsorbants adaptés en vue de l'utilisation de la thermodésorption, et pour les HAPs l'utilisation du principe d'impaction des particules de l'air à l'aide de dispositifs de prélèvement adaptés en vue de l'extraction des polluants adsorbés sur les particules piégées.

Le chapitre II est entièrement dédié au développement de ces différentes méthodes analytiques. Ainsi, dans une première partie consacrée aux COVs, une étude préliminaire basée sur la comparaison de 3 outils analytiques – une unité de thermodésorption (ATD) couplée à un GC-FID possédant 2 colonnes en série, une unité de désorption (ATD) couplée à un GC-MS et un GC-PID transportable, appliquée au mélange connu des 6 BTEX. Les thermodésorbteurs utilisés pouvant être utilisés selon 2 configurations, à savoir le mode « on-line » ou le mode de désorption de tubes, ils ont été comparés en termes de performances. Ce travail comparatif a révélé que le GC-PID transportable, qui ne peut analyser que les BTEX, était le plus sensible et permettait d'analyser ces 6 molécules en 12 min. Les techniques basées sur la thermodésorption sont certes plus chronophages mais permettent l'analyse de plusieurs molécules en un seul « run » analytique. La détection en FID s'est révélée la moins sensible mais reste compétitive par rapport à la spectrométrie de masse en mode full-scan et demeure plus reproductible. La comparaison des modes « on-line » et de désorption des tubes a montré les mêmes performances en termes de sensibilité même si la présence du solvant sur les tubes d'adsorbant s'est révélée être un inconvénient majeur conduisant à une sous-estimation du pic de benzène. A l'issue de ce travail, l'ATD-GC-FID s'est révélée être la méthode de choix pour l'analyse des 52 COVs. Au vu de la variabilité des propriétés chimiques des molécules ciblées, les droites de calibration ont été réalisées en mode « on-line » quand les références étaient disponibles ou par dopage de tubes d'adsorbant *via* le mode de désorption des tubes.

La méthode a ensuite été développée pour l'analyse des 52 COVs en ATD-GC-FID après avoir mis au point un nouveau système de dopage des tubes qui requiert l'utilisation détournée d'un

injecteur de GC où l'injecteur et le tube d'adsorbant sont reliés par l'intermédiaire d'un capillaire en silice désactivée. Cette méthode a permis de réduire considérablement la quantité de méthanol injectée sur le système éliminant ainsi les problèmes occasionnés par la méthode de dopage précédente.

L'accent a ensuite été mis sur l'optimisation du système de prélèvement avec notamment le choix des adsorbants et la mise au point d'une méthode de fabrication des tubes. Afin de prélever l'air au travers de ces tubes, un préleveur a été conçu au laboratoire ; il est programmable en durée et débit et permet l'échantillonnage de 20 tubes consécutifs. Ce système a été utilisé lors de la campagne du projet MERMAID pour déterminer l'évolution temporelle des concentrations en COVs. Toutefois, afin de choisir un débit et une durée de prélèvement convenable, des tests de piégeage ont été effectués avec le préleveur et les références gazeuses à disposition. Finalement, un débit de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ et une durée de 30 min ont semblé être un bon compromis pour combiner une bonne sensibilité et une durée raisonnable.

Cette méthode a été mise en application pour la première fois lors de la campagne du projet MERMAID qui vise à étudier en détails la qualité de l'air intérieur d'un bâtiment scolaire de type BBC. La présence d'outils analytiques permettant des analyses similaires aux nôtres a permis de confronter les résultats obtenus afin de mettre en évidence les éventuels dysfonctionnements de notre méthode. Ainsi, il a été constaté que le préleveur automatique utilisé pour la première fois lors de cette campagne, présentait une surchauffe au niveau des électrovannes directement en contact avec les tubes en acier inoxydable utilisés pour le prélèvement. Il est probable que cela ait engendré la perte de certaines molécules surtout lorsque les concentrations en air intérieur étaient faibles. Cette méthode couplant des prélèvements sur site suivis d'une analyse différée au laboratoire permet néanmoins d'obtenir les variations temporelles des concentrations en COVs. Il a d'ailleurs pu être mis en évidence que certaines molécules comme le toluène, polluant majoritaire de ce bâtiment labellisé THPE, étaient corrélées à la mise en marche ou à l'arrêt du système de ventilation double flux. L'intercomparaison des concentrations en polluants montrant des profils similaires dans le temps a permis de montrer que les alcanes en C_8 et C_{11} se comportaient de la même manière que le toluène. Il en est de même pour les isomères du triméthylbenzène. En revanche, l'éthylbenzène, le styrène et les isomères du xylène ont montré des comportements différents. Mais il est essentiel de poursuivre ce type d'études afin de corroborer ces résultats.

Concernant les performances de notre méthode pour les alcanes et quelques monoaromatiques, même si les profils sont systématiquement similaires à ceux observés par les appareils de nos collaborateurs, il a été relevé certains biais sur les valeurs des concentrations. Des améliorations certaines sont donc à apporter à notre système au niveau de l'étape de prélèvement (adsorbant pour le undécane, électrovannes...). En revanche, si les résultats sont encourageants pour les espèces précédentes, ils ont été décevants pour les composés carbonylés révélant qu'un travail de recherche supplémentaire sur le prélèvement devait être approfondi.

Enfin, il a été montré que cette méthode peut être utilisée pour mettre en évidence certains phénomènes de réactivité chimique dans la mesure où le pas de temps des prélèvements est affiné avec soin afin de ne pas manquer les événements clés. L'application d'un produit riche en d-limonène avec addition simultanée d'ozone a eu pour conséquence la réduction du pic de d-limonène au détriment de la génération d'AOS mis en évidence par le SMPS. Cependant, il semble préférable d'utiliser des scrubbers d'ozone afin de s'assurer que ces espèces ne soient pas dégradées durant l'étape de prélèvement sur les tubes d'adsorbant.

Ce travail a donc permis la mise au point de techniques de prélèvement dont la simplicité de mise en œuvre rend possible leur utilisation lors de campagnes de durée limitée. De plus, la conservation des prélèvements (COVs) rend possible une analyse différée en laboratoire. Les moyens de prélèvement utilisés donnent accès aux variations temporelles des concentrations en polluants ce qui permet l'étude des comportements de ces molécules notamment au niveau de leur réactivité.

A court terme, les outils développés dans notre laboratoire sont mis au point en vue d'être utilisés pour des campagnes de mesures. En vue de campagnes de mesure ultérieures de grande envergure et lorsque le budget le permet, il semble pertinent au vu des résultats fournis par les autres équipes de recherche impliquées dans la 1^{ère} campagne intensive du projet MERMAID d'utiliser des appareils de mesures tels que le PTR-MS dont la sensibilité et la résolution en temps donnent accès aux concentrations des polluants en temps quasi réel. Il est également de bon sens de coupler ces analyses à celles d'un GC-FID muni d'un thermodésorbant en mode « on-line » avec 2 colonnes reliées en série ; l'une des colonnes permettant de séparer les COVs les plus lourds et l'autre ciblant la séparation des COVs les plus volatils. D'ailleurs, une colonne en alumine semble plus adaptée à la séparation des COVs légers plutôt qu'une phase de nature divinylbenzène et il serait intéressant d'adapter notre méthode à cette séparation. En revanche l'utilisation de ces techniques n'a de sens que lors de campagnes de grande durée car ces systèmes sont lourds et encombrants et donc difficiles à déplacer, de plus leur mise en fonctionnement doit être effectuée en amont du début de la campagne car une période de stabilisation et de calibration peut être nécessaire. Idéalement, un ATD-GC-MS ultra-portable serait un outil totalement adapté à nos attentes. Ce produit n'est actuellement pas disponible sur le marché ce qui révèle l'intérêt d'un tel développement. De même, l'utilisation d'un PTR-MS portable permettrait d'allier rapidité des résultats et sensibilité. En revanche, même si des développements sur la miniaturisation de ce système existent comme le PTR-QMS 300 (Ionicon), cet appareil reste cependant encore difficilement transportable de par son poids (80 kg). De plus, sa sensibilité de l'ordre de 300 ppt, n'est pas aussi bonne que celle des PTR-MS identiques à celui utilisé lors de la campagne MERMAID (environ 10 ppt) [1,2].

Ainsi, nos développements trouvent leur sens dans la réalisation de campagnes de mesures plus ponctuelles et plus courtes, le préleveur automatique étant simple d'utilisation, robuste et aisément transportable. En revanche, un remplacement des électrovannes est nécessaire afin de

s'affranchir des pertes par pseudo-désorption. En fonction des molécules à prélever il serait intéressant d'adapter les différents adsorbants et éventuellement de fabriquer différents tubes permettant de cibler préférentiellement une famille de COVs. Toutefois, des tests de piégeage au laboratoire et si possible sous différentes conditions de température et d'humidité doivent être réalisés pour valider l'adsorbant. En outre, il est désormais essentiel de prendre connaissance des seuils de concentration des espèces oxydantes comme l'ozone afin d'envisager l'utilisation de scrubbers et ainsi de s'affranchir d'artefacts. De plus, il pourrait être envisagé de compléter ce travail en incluant une étude plus approfondie du piégeage et de l'analyse des composés carbonylés car ces molécules nécessitent une attention particulière de par leur réactivité. Ainsi, pour ces molécules, une colonne adaptée et un piégeage spécifique doit également être envisagé. En effet, certaines études rapportent des techniques de piégeage des aldéhydes et cétones avec des tubes d'adsorbant (Tenax TA) préalablement imprégnés par la PFBHA (o-2,3,4,5,6-(pentafluorobenzyl)hydroxylamine) rendant possible le couplage de l'étape de piégeage et de dérivatisation avant extraction par désorption thermique et analyse en GC-MS [3].

Concernant maintenant l'analyse des HAPs adsorbés sur les particules de l'air. Le prélèvement requiert l'utilisation d'impacteurs à cascade à 3 étages et permet de séparer les particules selon 3 diamètres aérodynamique de la manière suivante : $D_{ac} > 10 \mu\text{m}$; $2,5 \mu\text{m} < D_{ac} < 10 \mu\text{m}$; $1 \mu\text{m} < D_{ac} < 2,5 \mu\text{m}$; $D_{ac} < 1 \mu\text{m}$. Une fois les particules impactées sur des filtres en fibre de verre, les HAPs adsorbés sont extraits par ASE et deux étapes de concentrations de l'échantillon permettent d'obtenir un volume final de 100-150 μL . Afin de quantifier ces molécules, une méthode analytique de 30 min basée sur une séparation en HPLC couplée à la détection par fluorescence et la détection UV a été mise au point. La combinaison du protocole analytique avec la sensibilité de la technique analytique employée permet d'atteindre des limites de détection suffisamment basses pour détecter des quantités en HAPs de l'ordre du picogramme. Etant donné les faibles seuils de concentrations en HAPs en air intérieur, le volume de prélèvement minimal a été estimé en se basant sur les concentrations de ces molécules en air intérieur reportées dans une étude européenne. Finalement, un volume de 10 à 20 m^3 semble être suffisant pour pouvoir quantifier convenablement ces molécules en air intérieur.

Le chapitre III a permis de mettre en évidence le potentiel de la méthode développée pour les HAPs en montrant qu'il est possible de prélever des particules à l'aide d'un impacteur à cascade en air intérieur et de quantifier les HAPs y étant adsorbés, même en milieux peu contaminés. L'étude de 8 environnements alsaciens a permis la mise en évidence de résultats intéressants quant à la répartition des HAPs en fonction de la taille des particules. En effet, des résultats cohérents concernant la distribution des HAPs en fonction de la granulométrie des particules peuvent être obtenus et il a été montré que les HAPs de plus haut poids moléculaires, potentiellement les plus cancérigènes, sont

principalement adsorbés sur les particules les plus fines. Les valeurs de l'indice BaP_{eq} restent malgré tout bien inférieures à 1 ng.m⁻³, valeur guide en Europe. Un des points notable de cette étude reste la mise en évidence de l'erreur importante qui est due, pour sa grande partie, à la régulation du débit de prélèvement au niveau de la pompe utilisée pour l'impacteur. Un contrôle plus précis du débit améliorerait drastiquement la précision sur nos valeurs de concentrations.

La campagne du projet MERMAID, présentée au chapitre IV, a été une nouvelle fois l'occasion de mettre en œuvre la méthode développée pour le prélèvement et l'analyse chimique des HAPs liés aux particules. Dans un but de comparaison, des préleveurs de particules possédant des diamètres de coupure à 10 et 2,5 µm ont été utilisés. Ces appareils ont été déployés simultanément en air intérieur et en air extérieur afin d'étudier les variations temporelles ainsi que de déterminer, dans la mesure du possible, l'origine des HAPs. L'utilisation des MicroVols en comparaison à des impacteurs à cascade pour déterminer les concentrations en particules n'a pas réellement conduit à des résultats plus encourageants, l'erreur se situant à ce stade au niveau des concentrations qui étaient supérieures pour les PM_{2,5} plutôt que pour les PM₁₀. La tendance a tout de même révélé que les concentrations étaient supérieures en air extérieur.

Concernant les concentrations en HAPs, la comparaison des résultats obtenus entre les MicroVols et les impacteurs à cascade a révélé qu'une erreur de l'ordre de 30 à 50 % était à considérer lors de nos mesures. Il a tout de même été possible de déterminer les variations temporelles des concentrations en HAPs en fonction de la distribution en taille des particules. Ces variations ont permis de souligner que le comportement de certains HAPs était identique ; ce qui révèle potentiellement une source d'émission commune. La recherche de sources est un travail à part entière qui serait potentiellement une voie de poursuite de ces recherches.

L'étude des ratios I/E est, quant à elle, en parfait accord avec les variations des profils de concentrations des HAPs. En effet, les ratios sont proches ou inférieurs à 1 sur toute la période de mesure, à l'exception du prélèvement effectué entre le 24 et le 28 avril où les ratios sont entre 2 et 5 fois plus importants selon les HAPs. Ces résultats sont liés à de nombreux épisodes pluvieux qui ont fait diminuer les concentrations extérieures en HAPs ainsi qu'à la coupure du système de ventilation sur environ 50 % de la période de prélèvement.

Ainsi, cette méthode, malgré ses inconvénients, semble adaptée à la détermination des concentrations de HAPs en air intérieur et de leurs évolutions au cours du temps. Des tests avec un pas de temps plus court pourraient être effectués à condition de prélever dans des environnements plus pollués, proche d'une source de combustion par exemple. Pour des études futures, il serait pertinent d'utiliser un système de mesure de débit plus précis qu'un rotamètre, ce qui permettrait de diminuer drastiquement l'erreur sur le volume d'air prélevé. De plus, l'utilisation en parallèle de système adaptés à la mesure en temps réel des concentrations en particules permettrait l'obtention d'informations complémentaires qu'il est pratiquement impossible d'obtenir avec précision en air intérieur avec notre méthode de par les faibles concentrations.

REFERENCES

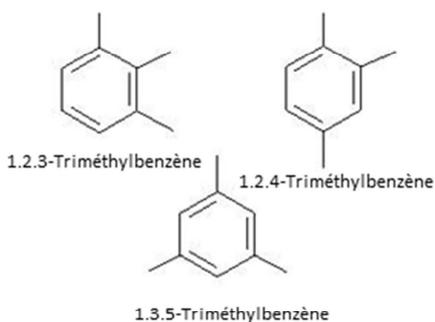
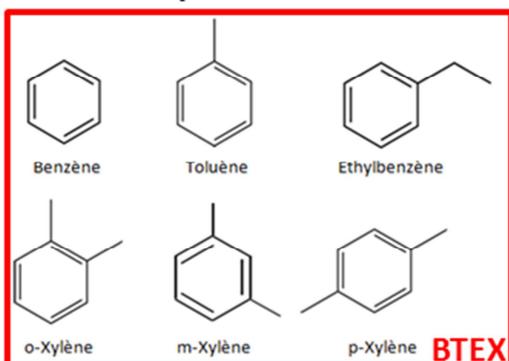
- [1] Ionicon - The world's leading PTR-MS company, (2014). <http://www.ionicon.com/>.
- [2] KORE technology - The New "Series II" High Performance Kore PTR-TOFMS, (2014). <http://www.kore.co.uk/ptrtof3.htm>.
- [3] S. Rossignol, Développement d'une méthode de prélèvement simultané et d'analyse chimique des phases gazeuse et particulaire atmosphériques pour une approche multiphasique de l'aérosol organique secondaire, Thèse de l'Université de Paris 7, 2012.

ANNEXES

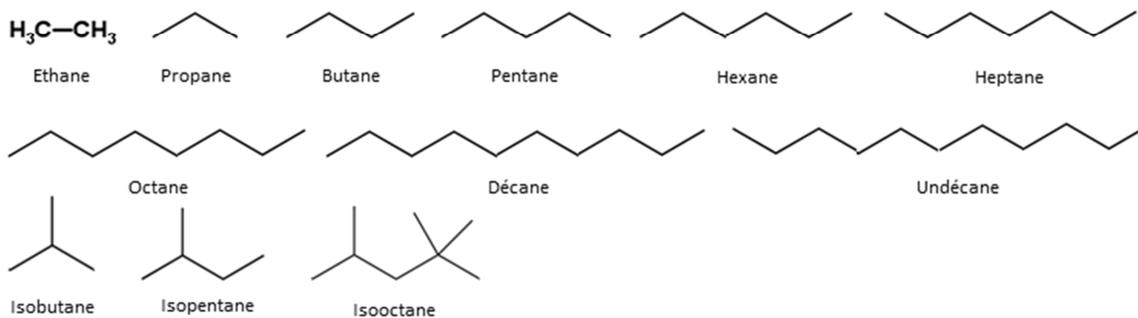
ANNEXE I- 1 Structures des familles de COVs étudiées

Hydrocarbures

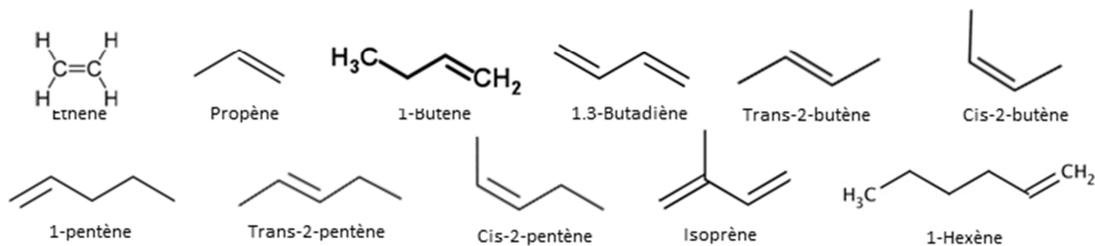
9 Aromatiques



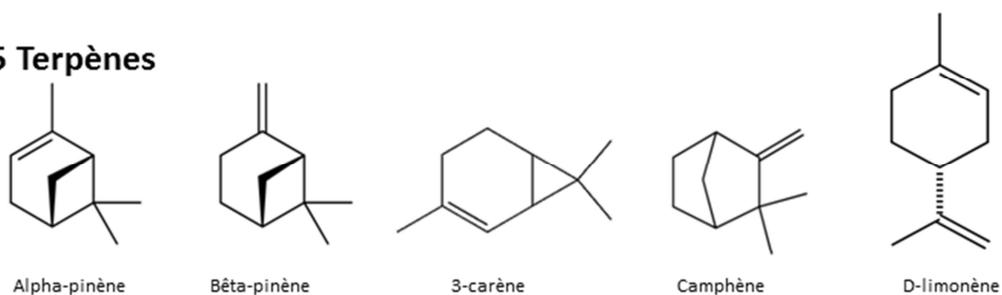
12 Alcane



11 Alcènes

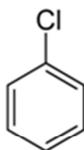
1 Alcyne $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$
Acétylène

5 Terpènes

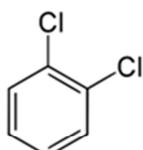


Composés organiques avec un hétéroatomes

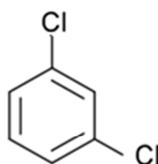
5 Hydrocarbures halogénés



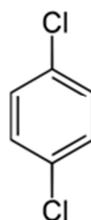
Chlorobenzène



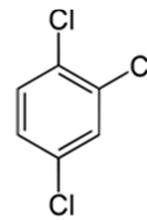
1,2-Dichlorobenzène



1,3-Dichlorobenzène

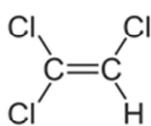


1,4-Dichlorobenzène

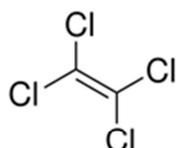


1,2,4-Trichlorobenzène

2 Alcènes halogénés

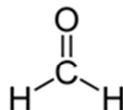


Trichloroéthène

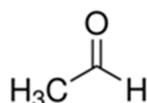


Tétrachloroéthène

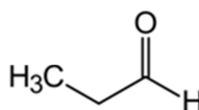
Aldéhydes dont les 5 étudiés



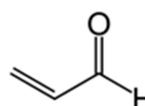
Formaldéhyde



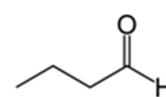
Acétaldéhyde



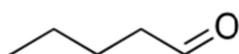
Propanal



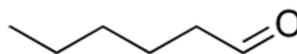
Acroléine



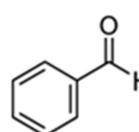
Butanal



Pentanal



Hexanal

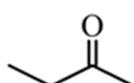


Benzaldéhyde

2 Cétones

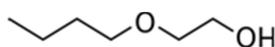


Acétone



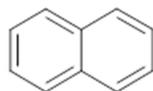
2-Butanone

1 Ethers de glycol

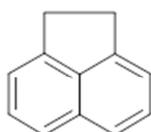


2-butoxyethanol

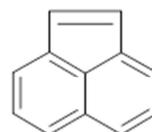
ANNEXE I- 2 Structures des 16 HAPs listés par l'US-EPA



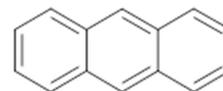
Naphtalène
(NAP)



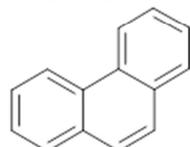
Acénaphtène
(ACE)



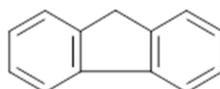
Acénaphtylène
(ACY)



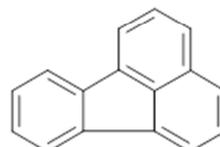
Anthracène
(ANT)



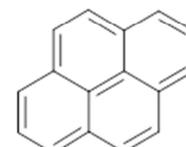
Phénanthrène
(PHE)



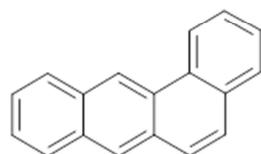
Fluorène
(FLU)



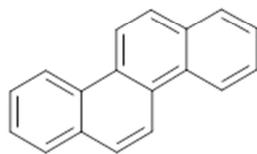
Fluoranthène
(FLN)



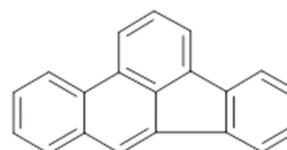
Pyrène
(PYR)



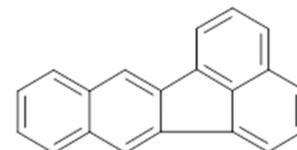
Benzo[a]Anthracène
(B[a]A)



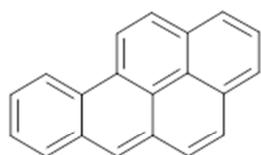
Chrysène
(CHR)



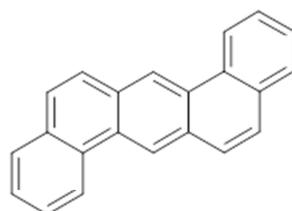
Benzo[b]Fluoranthène
(B[b]F)



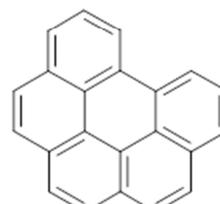
Benzo[k]Fluoranthène
(B[k]F)



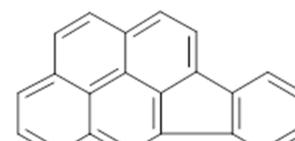
Benzo[a]Pyrène
(B[a]P)



Dibenzo[a,h]Anthracène
(DB[a,h]A)



Benzo[g,h,i]Pérylène
(B[g,h,i]P)



Indéno(1,2,3-cd)Pyrène
(IND)

ANNEXE II- 1 Certificats des concentrations des COVs dans les bouteilles de standard gazeux.

- Bouteille de standard contenant les 6 BTEX à 100 ppb \pm 10 %

MESSER
Gases for Life

UNIVERSITE DE STRASBOURG N° lot : 12-1505
1 RUE BLESSIG N° I.C. : 6000221264
67084 STRASBOURG N° de produit : 8950
N° bouteille : D935449

Certificat (ISO 6141)
***** TRACELINE *****

COMPOSANTS	COMPOSITION			Incertitude	
	Teneur demandée	Teneur obtenue	Unité	Rel.	Abs.
Benzène C6H6	100	110	ppb	10%	+/-11
Toluène C7H8	100	114	ppb	10%	+/-11,4
Ethylbenzène C6H5C2H5	100	102	ppb	10%	+/-10,2
m-xylène M-C8H10	100	111	ppb	10%	+/-11,1
o-xylène O-C8H10	100	104	ppb	10%	+/-10,4
p-xylène P-C8H10	100	110	ppb	10%	+/-11
Azote 5.0 N2	Reste				

Méthode de production : Gravimétrique
Analyse : Chromatographie FID

Température de stockage	5 °C - 30 °C	Date de fabrication	28/09/2012
Volume	50 L LOCATION	Date péremption	28/09/2013
Type de raccord	AFNOR C	Car. raccord	C Mâle 21,7 x 1,814
Press. remplissage (15°C)	150 BAR	Press. min. util.	Droite 2 BAR
Commentaires :		Agence commerciale :	F925
N° de client	400434	N° commande client :	4500093243

Fabricant :	Responsable :
MESSER France SAS	Mme MARGERIT
32, rue Denis Papin	Date d'édition du certificat :
Z.I. Mitry-Compans	01/10/2012

Il s'agit d'un certificat réalisé par informatique, valable sans signature
Le contenu de ce certificat ne peut être imprimé ou transmis partiellement
----- Page 1 de 1 -----

PLEIN EN SERVICE VIDE

Ref: 1082288

- Bouteille de standards mono-aromatiques TO-14A à 1 ppm \pm 5 %



Shipped 6141 EASTON ROAD, BLDG 1 PO BOX 310
 From: PLUMSTEADVILLE PA 18949-0310
 Phone: 800-331-4953 Fax: 215-766-7226
C E R T I F I C A T E O F A N A L Y S I S

RESTEK CORP DOCUMENT#: 46570212 -001
 78381 PO#: 78381
 110 BENNER CIRCLE ITEM #: TBE00091-HPI
 BELLEFONTE PA 16823 CUST ITEM #: 34404-PI
 US DATE: 13Jul2012

CYLINDER #: ST0000135584 ANALYTICAL ACCURACY: +/-5%
 SCOTT LOT#: 195PLU2SPC02J PRODUCT EXPIRATION: 13Jul2013

COMPONENT	REQUESTED GAS		ANALYSIS	
	CONC	MOLES	(MOLES)	
BENZENE	1.	PPM	1.04	PPM
CHLOROBENZENE	1.	PPM	1.04	PPM
1,2-DICHLOROBENZENE	1.	PPM	.96	PPM
1,3-DICHLOROBENZENE	1.	PPM	.97	PPM
1,4-DICHLOROBENZENE	1.	PPM	.98	PPM
ETHYLBENZENE	1.	PPM	1.05	PPM
STYRENE	1.	PPM	1.04	PPM
TOLUENE	1.	PPM	1.04	PPM
1,2,4 TRICHLOROBENZENE	1.	PPM	1.04	PPM
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	1.	PPM	1.01	PPM
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	1.	PPM	.99	PPM
M-XYLENE	1.	PPM	1.04	PPM
O-XYLENE	1.	PPM	1.04	PPM
P-XYLENE	1.	PPM	1.04	PPM
NITROGEN		BALANCE		BALANCE

P/N 34404-PI

MANUFACTURED DATE: 13Jul2012 SCOTTY SIZE: HPI

ANALYST: Walter Sabitus
 WALTER SABITUS

- Bouteille de standards Alcanes/alcènes/alcyne à 100 ppb \pm 20 %



CNRS - LMSPC - UMR 7515 - ECPM
MME JEANMAIRE
25, RUE BECQUEREL

67087 STRASBOURG CEDEX 2

N° de Commande: L 12207/MERMAID/SL

Agence AL : Est
Code Produit : SD190040252

Référence AL : 27339172-10
Produit / Emb.: KON4M/ 11 L Loué(s)
Centre logistique : FR79/DE

Mélange CRYSTAL

N°: 9366753001

CERTIFICAT

PAGE 1 /3

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * \pm % rel.
ACETYLENE	100	(100 \pm 20) Mol-ppb	20
ETHYLENE	100	(100 \pm 20) Mol-ppb	20
ETHANE	100	(103 \pm 21) Mol-ppb	20
PROPYLENE	100	(99 \pm 20) Mol-ppb	20
PROPANE	100	(101 \pm 20) Mol-ppb	20
BUTADIENE-1.3	100	(100 \pm 20) Mol-ppb	20
BUTENE 1	100	(100 \pm 20) Mol-ppb	20
BUTENE-2 CIS	100	(101 \pm 20) Mol-ppb	20
BUTENE-2 TRANS	100	(101 \pm 20) Mol-ppb	20

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
177

Volume bouteille :
11 L Loué(s)

Raccord :
C

Pression à 15°C :
150 Bar

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Date limite d'utilisation:
31.05.2014

Date d'autorisation :
31.05.2013

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa
LACHAUD



CNRS - LMSPC - UMR 7515 - ECPM
MME JEANMAIRE
25, RUE BECQUEREL

67087 STRASBOURG CEDEX 2

N° de Commande: L 12207/MERMAID/SL

Agence AL : Est
Code Produit : SD190040252

Référence AL : 27339172-10
Produit / Emb.: KON4M/ 11 L Loué(s)
Centre logistique : FR79/DE

Mélange CRYSTAL

CERTIFICAT

N°: 9366753001

PAGE 2 /3

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
ISOBUTANE	100	(101 ± 20) Mol-ppb	20
N-BUTANE	100	(101 ± 20) Mol-ppb	20
ISOPRENE	100	(99 ± 20) Mol-ppb	20
PENTENE-1	100	(99 ± 20) Mol-ppb	20
CIS-2-PENTENE	100	(99 ± 20) Mol-ppb	20
TRANS-2-PENTENE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
ISOPENTANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
PENTANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
HEXENE-1	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
177

Volume bouteille :
11 L Loué(s)

Raccord :
C

Pression à 15°C :
150 Bar

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Date limite d'utilisation:
31.05.2014

Date d'autorisation :
31.05.2013

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa
LACHAUD



CNRS - LMSPC - UMR 7515 - ECPM
MME JEANMAIRE
25, RUE BECQUEREL

67087 STRASBOURG CEDEX 2

N° de Commande: L 12207/MERMAID/SL

Agence AL : Est
Code Produit : SD190040252

Référence AL : 27339172-10
Produit / Emb.: KON4M/ 11 L Loué(s)
Centre logistique : FR79/DE

Mélange CRYSTAL

N°: 9366753001

CERTIFICAT

PAGE 3 /3

Composants	Teneur demandée	Résultat	Incertitude * ± % rel.
HEXANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
AZOTE		QS	
OCTANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
ISOCTANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20
N-HEPTANE	100	(100 ± 20) Mol-ppb	20

*intervalle de confiance : 95% (2 incertitudes-type)

N° bouteille :
177

Volume bouteille :
11 L Loué(s)

Raccord :
C

Pression à 15°C :
150 Bar

T° stockage-utilisation :
-10 à 50 °C

Pression mini d'utilisation :
10 Bar

Date limite d'utilisation:
31.05.2014

Date d'autorisation :
31.05.2013

Il s'agit d'un certificat réalisé par ordinateur, qui est valable sans signature.

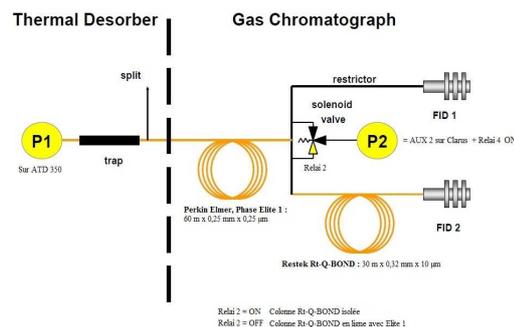
Air Liquide GPM Europe
Rue Gay Lussac, F-77292 MITRY-MORY
Certification combinée n° SM / 2008 / 31169 a

Visa
LACHAUD

ANNEXE II- 2 Principe de fonctionnement du Dean Switch

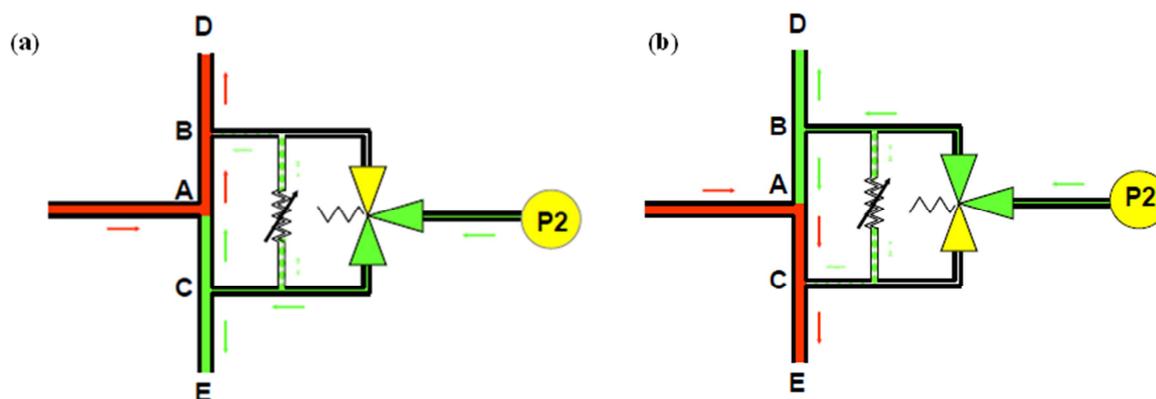
Le fonctionnement du Dean Switch requiert 3 éléments essentiels (Figure 1) :

- Un régulateur de pression P2
- Une vanne solénoïde 3 voies
- Une pièce de structure en T



Annexe/Figure 1 – Schéma de principe de l'ATD-GC-FID Perkin Elmer

Entre le Dean switch et le FID 1 sont raccordés par l'intermédiaire d'un restricteur en silice fondue possédant la même impédance pneumatique effective que la colonne Rt-Q-BOND.



Annexe/Figure 2-Principe de fonctionnement du Dean Switch : (a) Relai 2 ON : Elution sur colonne Elite-1, (b) Relai 2 OFF : Colonnes colonne Elite-1 en ligne avec Rt-Q-BOND

Sur la Figure 2.a), la partie rouge matérialise l'injection arrivant de la colonne Elite-1. La vanne solénoïde est dans une position qui permet de délivrer le gaz vecteur (Hélium) provenant de P2 au travers de la pièce en T. Le point C est maintenant soumis à une pression plus importante que les points A et B ce qui dirige le flux de gaz vecteur vers le point D (en direction du FID1). Au même moment, du gaz vecteur est délivré en continu en direction du point E.

Lorsque la vanne solénoïde change de position (Figure 2.b)), on observe le schéma inverse et la colonne Elite-1 est en ligne avec la colonne Rt-Q-BOND.

Remarques : ce système ne peut fonctionner uniquement si les pressions aux points D et E sont équivalentes.

ANNEXE II- 3 Chromatogramme GC-MS

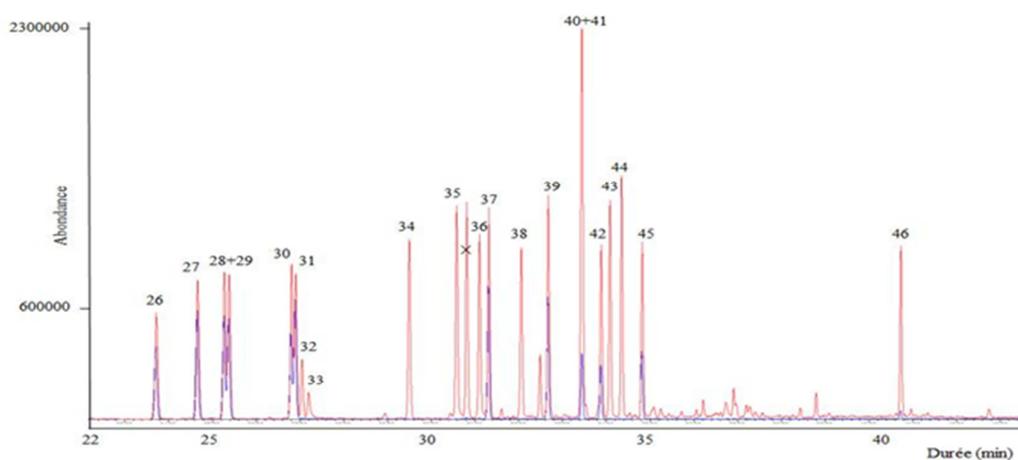
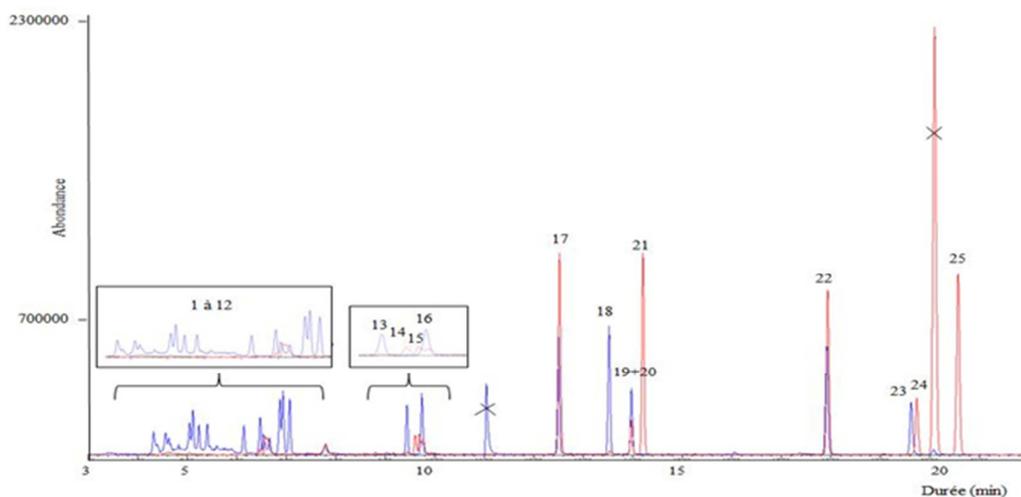


Tableau A- 1 Liste des composés observés sur le chromatogramme

Composé	N° du pic	Composé	N° du pic	Composé	N° du pic
Isobutane	1	n-Hexane	16	o-Xylène	31
1-Butène	2	Benzène	17	Heptanal	32
1,3-Butadiène	3	Isooctane	18	2-Butoxyéthanol	33
n-Butane	4	Pentanal	19	α -Pinène	34
cis-2-Butène	5	Heptane	20	Camphène	35
trans-2-Butène	6	Trichloroéthène	21	Benzaldéhyde	36
Isopentane	7	Toluène	22	1,3,5-Triméthylbenzène	37
1-Pentène	8	Octane	23	β -Pinène	38
Acétone	9	Hexanal	24	1,2,4-Triméthylbenzène	39
n-Pentane	10	Tétrachloroéthène	25	3-Carène	40
cis-2-Pentène	11	Chlorobenzène	26	1,3-Dichlorobenzène	41
trans-2-Pentène	12	Ethylbenzène	27	1,4-Dichlorobenzène	42
1-Hexène	13	m-Xylène	28+29	1,2,3-Triméthylbenzène	43
Butanal	14	p-Xylène	28+29	d-Limonène	44
2-Butanone	15	Styrène	30	1,2-Dichlorobenzène	45
				1,2,4-Trichlorobenzène	46

ANNEXE II- 4 Chromatogrammes HPLC-FL et DAD de la séparation des 16 HAPs

Colonne type C₁₈: Restek, Pinnacle® II PAH

Dimensions : 3.2 x 15 mm

Taille des particules : 4 µm

Taille des pores : 110 Å

Pré-colonne : Pinnacle II PAH, 4 x 10 mm, 5 µm + fritté en ligne, 2 µm

Température : 30 °C

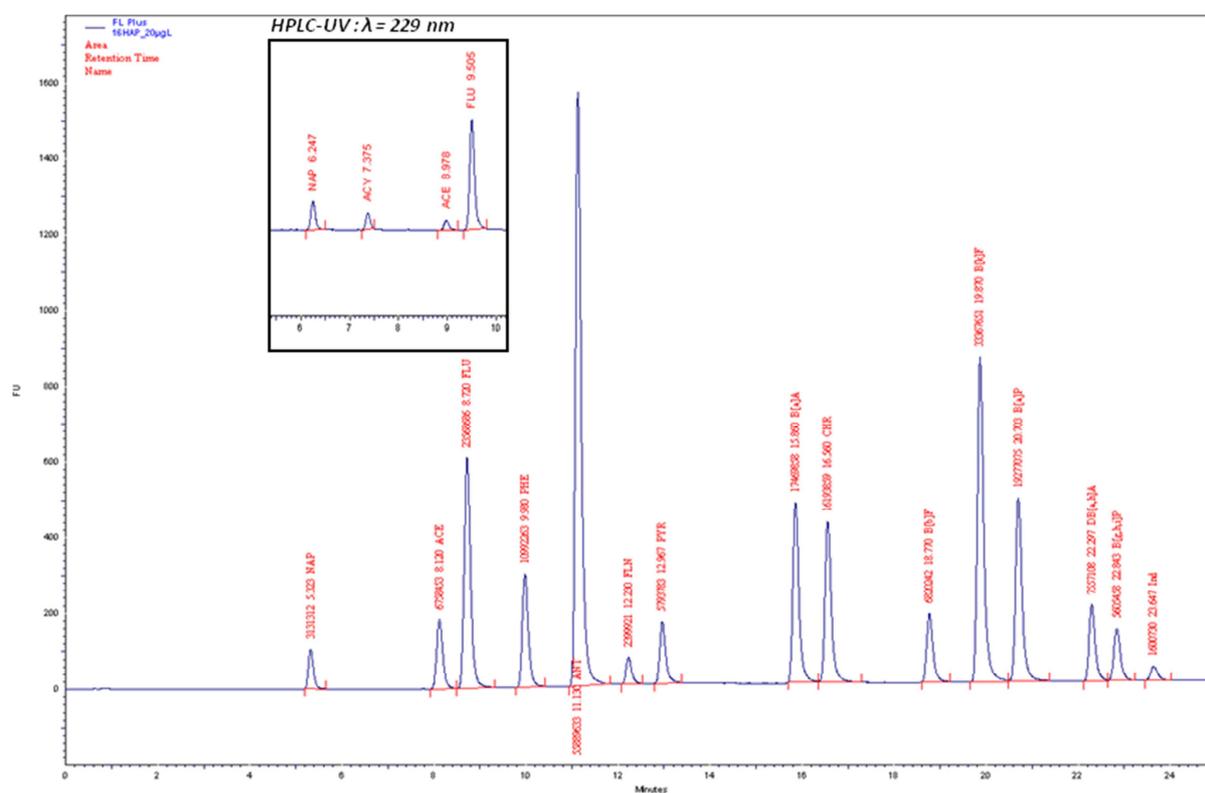
Injection : 20 µL

Phase mobile :

B : H₂O

C : Acetonitrile

Détection UV : λ=229 nm



HPLC-fluorescence : CERERS 009 - 18,05 µg/L - 16 HAPs dans AcN: H₂O (50/50)(v/v)

**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**

Résumé

Cette thèse se consacre à la mise au point de techniques d'échantillonnage suivies d'analyses réalisées au laboratoire pour mettre en évidence les espèces majoritaires en air intérieur et caractériser leurs variations temporelles. Le développement analytique a été effectué pour 52 COVs et pour 16 HAPs associés à la phase particulaire de l'air. Les prélèvements des COVs ont été réalisés au moyen d'un préleveur automatique permettant d'échantillonner l'air sur des tubes extraits par désorption thermique et analysés par chromatographie gazeuse couplée à la détection FID. Pour la quantification des HAPs, le prélèvement des particules est effectué par un impacteur à cascade à trois étages permettant de fractionner l'aérosol en fonction de leur diamètre aérodynamique. Les HAPs sont quantifiés par chromatographie liquide haute performance couplée à la détection par fluorescence. Ces deux techniques ont été mises en application dans le cadre de la 1^{ère} campagne intensive du projet MERMAID.

Mots clés : Composés Organiques Volatils, variations temporelles, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Particules, Impacteur à cascade, Air intérieur, Thermodésorption, échantillonnage actif.

Abstract

This work aims at developing rapid and simple air sampling techniques followed by laboratory analyses to highlight the occurrence of the main species in indoor air and to describe their temporal variations. The analytical development was focused on 52 VOCs belonging to a wide variety of chemical families to determine their concentrations. The sampling step was performed using an automatic sampler allowing the sampling of air on adsorbent tubes. These tubes were then thermally desorbed and analyzed by gas chromatography coupled to FID. Another analytical development was conducted to determine the particle bound PAHs concentrations. The sampling of particles was realized by the mean of a 3-stages cascade impactor allowing an aerosol fractionation depending on their aerodynamic diameter. Finally, quantification of PAHs was realized by liquid chromatography coupled to fluorescence detection. These two techniques were applied in a field campaign in the frame of the MERMAID program.

Keyword : Volatile Organic Compounds, temporal variations, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Particles, Cascade impactor, Indoor Air, Thermal desorption, Active air sampling.