

COMPOSES SEMI-VOLATILS : UNE NOUVELLE DEFINITION POUR DE MEILLEURS PRELEVEMENTS

B. Sutter¹, G. Mafety²

¹ Laboratoire de Métrologie des Aérosols, Institut National de Recherche et Sécurité, 54519 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

² Laboratoire de Métrologie des Expositions aux polluants Organiques, Institut National de Recherche et Sécurité, 54519 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

*Courriel de l'orateur : benjamin.sutter@inrs.fr

TITLE

Semi-volatile compounds: a new definition for better samplings

RESUME

Partant du constat que les définitions existantes des composés organiques semi-volatils sont insuffisantes et qu'elles induisent en erreur les concepteurs et utilisateurs des méthodes de prélèvement, les auteurs ont eu pour objectif de redéfinir la propriété semi-volatile de ces composés avec le point de vue du préleveur. La limite entre non volatilité et semi-volatilité et la limite entre semi-volatilité et volatilité ont été précisées par ce travail bibliographique et théorique.

ABSTRACT

Based on the observation that the existing definitions of semi-volatile organic compounds are insufficient and that they mislead the designers and users of sampling methods, the authors aimed to redefine the semi-volatile property of these compounds with the point of view of the sampler. The limit between non-volatility and semi-volatility and the limit between semi-volatility and volatility have been clarified by this bibliographic and theoretical work.

MOTS-CLÉS : COSV, aérosol, définition, prélèvement / **KEYWORDS**: SVOC, aerosol, definition, sampling

1. INTRODUCTION

Les composés organiques semi-volatils (COSV) sont présents dans de très nombreux produits de consommation et de construction de notre quotidien, d'origine naturelle ou synthétique (Lucattini et al. 2018) : les textiles, les produits d'entretien, les produits de beauté, l'électronique, l'ameublement, les revêtements de sol, etc. Les COSV sont utilisés dans les produits du quotidien pour leurs propriétés physico-chimiques intéressantes en tant qu'imperméabilisant, désinfectant, pesticides, plastifiants, etc.

Les COSV sont aussi retrouvés dans l'air des lieux de travail où sont fabriqués ces biens du quotidien, mais aussi sur les lieux de production de matériaux et matériels ainsi que dans les secteurs du BTP et tertiaires (Lucattini et al. 2018). En comparaison aux expositions des personnes dans leur domicile, les travailleurs sont exposés de manière directe et plus importante aux COSV du fait de leur manipulation à l'état pur ou de leur émission sous forme de sous-produit de fabrication.

Les conséquences pour la santé d'une exposition chronique ou aiguë dans la sphère privée ou professionnelle aux COSV sont nombreuses du fait de la diversité des composés : irritation de la peau et de l'arbre pulmonaire, allergie, altération des transmissions synaptiques, perturbation du système endocrinien, reprotoxicité, cancer (Dodson Robin E. et al., 2012; Gray et al., 2005; Mofikoya et al., 2019).

Ainsi, que ce soit dans le domaine de la qualité de l'air intérieur ou celui de la qualité de l'air au travail, il y a une nécessité à caractériser les COSV présents et leur niveau de concentration. Des prélèvements d'air sont alors mis en œuvre avec des dispositifs très souvent peu adaptés à la collecte des COSV.

L'inadaptation des méthodes de prélèvement vis-à-vis des COSV est due à l'existence de définitions qui ne permettent pas de préjuger du comportement dynamique de ces composés au cours du prélèvement. En effet, la faible volatilité des COSV permet l'existence simultanée d'une phase vapeur et d'une phase condensée liquide ou solide appartenant au même composé. Un échange de matière permanent a lieu entre ces phases, en fonction des conditions environnementales subies par le composé. Ainsi, le dispositif de prélèvement doit nécessairement collecter les deux phases particulières et vapeur d'un COSV pour les quantifier. Or, de nombreux exemples existent dans la littérature où des COSV sont prélevés et seule l'une des deux phases est collectée pour analyse. Un biais important est alors réalisé sur les résultats (Sutter et al., 2010).

L'objectif de ce travail est d'élaborer une définition des COSV permettant de prendre en compte les échanges de matière entre les deux phases d'un COSV afin de choisir le bon dispositif de prélèvement et de collecte et d'évaluer avec le minimum de biais la qualité de l'air et les expositions des personnes.

2. DEFINITIONS EXISTANTES

Le terme de composé organique semi-volatile possède de nombreuses définitions très hétérogènes démontrant la difficulté de trouver une définition consensuelle pour tous.

2.1. Définition générale

Sutter et al. (2010) et Weschler & Nazaroff (2008) proposent une définition générale basée sur le phénomène physique observé : un COSV est un composé qui se trouve en équilibre entre la phase condensée et la phase vapeur ou gazeuse.

Cette définition, même si elle est physiquement juste, ne permet pas aux développeurs et utilisateurs de méthodes de prélèvement de choisir le bon dispositif de prélèvement en fonction du composé d'intérêt qui doit être prélevé.

2.2. Définitions « institutionnelles »

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA) ont défini en 1989 les COSV comme étant des composés organiques dont la température d'ébullition (T_{eb}) est comprise entre 240 °C et 400 °C.

Par ailleurs, la norme ISO 16000-25 :2011 reprend la définition de l'OMS et de l'US EPA en y ajoutant une étendue de pression de vapeur saturante (P_{vs}) des COSV comprise entre 0,01 mPa et 10 Pa.

Plus récemment, les normes NF EN 13936 :2014 et NF X43-215 :2018 considèrent que les COSV sont décrits par leur P_{vs} comprise entre 0,001 Pa et 100 Pa.

2.3. Définitions issues de la littérature

Du fait qu'il n'y a pas de consensus autour d'une définition précise pour les COSV, les auteurs publient leurs propres définitions en fonction du ou des composés étudiés et leurs propres objectifs. Le Tableau 1 présente une synthèse non exhaustive des définitions publiées. Les paramètres P_{vs} et T_{eb} sont largement repris dans la littérature, mais avec des étendues variables. Parfois, c'est le nombre de Daltons qui permet de définir un COSV.

Tableau 1 : Définitions d'un COSV publiées dans la littérature.

Auteurs	Valeurs basses	Valeurs hautes
Weschler & Nazaroff, 2008	10-9 Pa	10 Pa
Fagault & Leoz-Garziandia, 2009	10-5 Pa	10 Pa
Copolovici & Niinemets, 2015	5 Pa	
Lucattini et al., 2018	240 °C	400 °C
Mofikoya et al., 2019	$T_{eb} > 240$ °C et 5 Pa	
Novaes et al., 2019	200 Da	
Alam et al., 2019	10-6 Pa	1 Pa

2.4. Analyse critique

Toutes ces définitions sont basées sur une étendue d'un ou deux paramètres physiques, relativement bien accessibles dans les bases de données de composés chimiques.

Cependant, ces paramètres sont tous déterminés à un état d'équilibre dans des conditions standard de pression et/ou de température. Or, la variable *temps* est primordiale dans l'évaluation du caractère semi-volatile d'un composé.

Nous percevons le sol comme immobile et solide pendant notre temps d'observation. Or il en est tout autre sur le temps géologique... Par analogie, le temps d'observation d'un composé organique est déterminant pour identifier s'il est semi-volatile ou pas. La question associée à ce constat est donc la suivante : quelle est la quantité minimale de matière, sous forme vapeur ou condensée, qui induit une différence observable entre l'état initial et final d'un mélange vapeur-particule d'un COSV ?

Ce questionnement induit un point fondamental dans la définition d'un COSV : un même composé organique peut être considéré comme non volatil, semi-volatile ou volatil en fonction de la quantité de matière échangée pendant le temps d'observation choisi. Par exemple, le temps d'observation peut être le temps de mesure des

particules du composé (inférieur à une seconde pour de nombreux appareils), ou le temps de prélèvement de l'aérosol (supérieur à l'heure). Au regard de ce constat, une nouvelle définition a été recherchée pour prendre en compte le plus de situations possible.

3. RECHERCHE D'UNE NOUVELLE DEFINITION

Parce que la semi-volatilité est contenue entre deux limites : la non-volatilité et la volatilité, il est nécessaire de définir ces deux limites.

3.1. Limite entre semi-volatilité et non-volatilité

Pour définir la limite entre semi-volatilité et non volatilité, il est nécessaire de déterminer quelle est la quantité de matière minimale qu'une particule peut perdre par évaporation ou peut gagner par condensation sans que cela ne gêne l'interprétation de l'observation faite.

Ainsi, en termes généraux, le coefficient α définissant cette limite peut être exprimé par le ratio entre la quantité de matière minimale nécessaire pour l'observation d'une différence entre l'état initial et final d'un mélange particule / vapeur (Δq_{min}) et la quantité minimale de matière quantifiable par le moyen d'observation ($q_{min.obs}$) tel que :

$$\alpha = \frac{\Delta q_{min}}{q_{min.obs}} \quad \text{équation 1}$$

Lorsque $\alpha = 1$, la quantité de matière nette échangée au cours du temps d'observation entre les phases particulaire et vapeur du composé équivaut à la quantité de matière minimale observable par le moyen de mesure utilisé.

Lorsque $\alpha < 1$, la quantité de matière nette échangée est inférieure à la quantité minimale de matière observable et donc le composé pourra être considéré comme non volatil.

Lorsque $\alpha > 1$, la quantité de matière nette échangée est supérieure à la quantité minimale de matière observable, le composé pourra être considéré comme semi-volatil, car évoluera de manière significative au cours de son observation.

Dans le cas d'un prélèvement sur filtre pour l'évaluation de l'exposition d'un salarié à un composé X disposant d'une valeur limite d'exposition professionnelle (VLEP), l'équation 1 se traduit ainsi :

- Δq_{min} correspond à la masse maximale théorique du composé X pouvant traverser le filtre sous forme vapeur au cours du prélèvement. Ainsi Δq_{min} s'exprime par :

$$\Delta q_{min} = \frac{P_{vs} M Q t}{R T} \quad \text{équation 2}$$

Avec P_{vs} la pression de vapeur saturante du composé X à la température ambiante du prélèvement (Pa), M la masse molaire du composé X (g.mol^{-1}), Q le débit d'air de prélèvement (L.min^{-1}), t la durée du prélèvement (min), R la constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et T la température ambiante (K).

- $q_{min.obs}$ correspond à la masse minimale du composé X collectée sur le filtre pendant le temps de prélèvement lorsque la concentration du composé X est équivalente à celle du $1/10^{\text{ème}}$ de la VLEP. $q_{min.obs}$ s'exprime alors par :

$$q_{min.obs} = Q t \frac{C_{VLEP}}{10} \quad \text{équation 3}$$

Ainsi, pour un prélèvement sur filtre d'un composé X, α s'exprime ainsi :

$$\alpha = \frac{\Delta q_{min}}{q_{min.obs}} = \frac{P_{vs} M Q t}{R T} \times \frac{1}{Q t \frac{C_{VLEP}}{10}} = \frac{10 P_{vs} M}{R T C_{VLEP}} \quad \text{équation 4}$$

Si α est supérieur ou égale à 1, la quantité de vapeur du composé X représente une part non négligeable de la quantité qui sera collectée au cours du prélèvement.

Le coefficient α ne permet pas de savoir si le composé est semi-volatil ou volatil.

3.2. Limite entre semi-volatilité et volatilité

Selon l'article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999, un composé organique volatil (COV) est un composé ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 293,15 K. Ce type de composé va naturellement s'évaporer totalement sous forme vapeur.

Néanmoins, ce processus de volatilisation n'est pas un processus immédiat. Celui-ci est limité par l'apport d'énergie sous forme de chaleur pour alimenter le processus de changement de phase, ainsi que par la surface développée entre la phase condensée et la phase vapeur.

Lorsqu'un COV est manipulé sous sa forme condensée liquide ou solide, le procédé de manipulation peut émettre des particules liquides ou solides dans l'air. Un aérosol est donc créé, dont le temps de vie sera limité au temps d'évaporation total des particules en suspension dans l'air.

La limite entre semi-volatilité et volatilité réside dans ce temps de vie de l'aérosol généré :

- Si l'aérosol s'évapore totalement avant d'entrer en contact avec le travailleur ou le dispositif de prélèvement, seule la phase vapeur sera présente dans l'air. Un dispositif de prélèvement constitué d'un seul support de collecte dédié aux vapeurs est suffisant.
- En revanche, lorsque l'aérosol n'est pas totalement évaporé avant le contact avec le travailleur ou le dispositif de prélèvement, les deux phases coexistent et doivent être considérées. Un dispositif de prélèvement constitué d'un support de collecte de particules et d'un support de collecte de vapeurs en série est alors nécessaire.

Il est difficile d'exprimer une équation théorique permettant de définir la limite entre la semi-volatilité et la volatilité, tant les facteurs de variations sont nombreux : distance entre la source et le récepteur, température, brassage et renouvellement de l'air dans les lieux de travail, présence de captage ou pas, etc. Seule une appréciation experte des environnements peut aujourd'hui apporter des éléments de réponse quant à la meilleure manière de concevoir un dispositif de prélèvement pour ces composés à la limite entre semi-volatilité et volatilité.

4. CONCLUSION

Les travaux de l'INRS sur la conception de méthode de prélèvement d'aérosols semi-volatils ont amené à préciser la définition de ce type de composés. En effet, les définitions existantes, trop peu précises, peuvent induire en erreur les concepteurs et utilisateurs des méthodes de prélèvement. Les auteurs proposent donc de redéfinir les composés organiques semi-volatils avec le point de vue du préleveur et aboutissent au calcul d'un coefficient α permettant d'appréhender la limite entre un composé non volatil et volatil. La limite entre semi-volatilité et volatilité est plus difficile à théoriser et seul l'expert pourra identifier les cas où un composé doit être considéré comme semi-volatil ou volatil.

5. REFERENCES

- Alam, M. S., Nikolova, I., Singh, A., MacKenzie, A. R., & Harrison, R. M. (2019). Experimental vapour pressures of eight n-alkanes (C17, C18, C20, C22, C24, C26, C28 and C31) measured at ambient temperatures. *Atmospheric Environment*, 213, 739–745.
- Copolovici, L., & Niinemets, Ü. (2015). Temperature dependencies of Henry's law constants for different plant sesquiterpenes. *Chemosphere*, 138, 751–757.
- Dodson Robin E., Nishioka Marcia, Standley Laurel J., Perovich Laura J., Brody Julia Green, & Rudel Ruthann A. (2012). Endocrine Disruptors and Asthma-Associated Chemicals in Consumer Products. *Environmental Health Perspectives*, 120(7), 935–943.
- Fagault, Y., & Leoz-Garziandia, E. (2009). Mise au point d'une nouvelle méthode de prélèvement pour l'analyse des composés organiques semi-volatils. *Rapport Scientifique INERIS*, 2008–2009, 33.
- Gray, K. A., Klebanoff, M. A., Brock, J. W., Zhou, H., Darden, R., Needham, L., & Longnecker, M. P. (2005). In Utero Exposure to Background Levels of Polychlorinated Biphenyls and Cognitive Functioning among School-age Children. *American Journal of Epidemiology*, 162(1), 17–26.
- Lucattini, L., Poma, G., Covaci, A., de Boer, J., Lamoree, M. H., & Leonards, P. E. G. (2018). A review of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in the indoor environment: occurrence in consumer products, indoor air and dust. *Chemosphere*, 201, 466–482.
- Mofikoya, A. O., Bui, T. N. T., Kivimäenpää, M., Holopainen, J. K., Himanen, S. J., & Blande, J. D. (2019). Foliar behaviour of biogenic semi-volatiles: potential applications in sustainable pest management. *Arthropod-Plant Interactions*, 13(2), 193–212.
- Novaes, F. J. M., Silva Junior, A. I. da, Kulsing, C., Nolvachai, Y., Bizzo, H. R., Aquino Neto, F. R. de, Rezende, C. M., & Marriott, P. J. (2019). New approaches to monitor semi-volatile organic compounds released during coffee roasting using flow-through/active sampling and comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Food Research International*, 119, 349–358.
- Sutter, B., Bémer, D., Appert-Collin, J.-C., Thomas, D., & Midoux, N. (2010). Evaporation of Liquid Semi-Volatile Aerosols Collected on Fibrous Filters. *Aerosol Science and Technology*, 44(5), 395–404.
- Weschler, C. J., & Nazaroff, W. W. (2008). Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment*, 42(40), 9018–9040. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.09.052>