

Évaluation d'une méthode d'échantillonnage passif pour la mesure des monoterpènes dans l'air intérieur

Evaluation of a passive sampling method for the measurement of monoterpenes in indoor air

Christelle MARLET¹, Hervé PLAISANCE², Yves BROSTAU³, Georges LOGNAY¹

Résumé

Les monoterpènes sont des composés naturellement émis par les matériaux à base de bois. Une enquête préliminaire a démontré l'occurrence de certains monoterpènes dans les constructions à ossature bois. À l'inverse des prélèvements actifs, les prélèvements passifs à l'aide du dispositif Radiello® simplifient l'étape d'échantillonnage des composés d'intérêt dans les milieux intérieurs. Toutefois, la connaissance du débit d'échantillonnage est nécessaire pour une quantification via les échantillonneurs passifs Radiellos®.

Ces échantillonneurs (Radiello® Tenax TA avec un corps diffusif en polyéthylène microporeux) ont été évalués pour neuf monoterpènes (α -pinène, β -pinène, α -limonène, Δ^3 -carène, camphène, carvone, 1,8-cinéole, linalool et *p*-cymène) sur une durée de 4 heures. Les paramètres de la méthode (droite d'étalonnage, justesse, répétabilité, niveau de blanc, stabilité...) ont été estimés.

Les débits d'échantillonnage ont préalablement été établis pour des conditions standards en chambre d'exposition. L'influence de trois facteurs environnementaux (température (T), humidité relative (RH) et niveau de concentration (C)) sur les débits d'échantillonnage a ensuite été évaluée suivant un plan factoriel complet à deux niveaux (bas et haut). Les concentrations dans la chambre d'exposition ont été suivies par des mesures en prélèvement actif sur tube Tenax TA. Pour les deux systèmes de prélèvement, les analyses ont été réalisées par TD-GC-MS.

Les résultats de cette étude démontrent que ce dispositif passif est adapté pour le prélèvement de cinq des neuf monoterpènes. Le débit d'échantillonnage se présente sous la forme d'une équation comprenant les deux facteurs, température et humidité relative. Cet essai a démontré l'influence significative de la température. Une équation permettant d'estimer le débit d'échantillonnage a été établie pour chaque substance étudiée.

Des mesures des neuf monoterpènes à l'aide du dispositif Radiello® Tenax TA ont ensuite été réalisées dans des maisons neuves en bois et comparées aux mesures obtenues par prélèvement actif sur tube Tenax TA.

Mots-clés

Monoterpènes. Dispositif Radiello. Désorption thermique. Prélèvement d'air. Tenax TA. Construction en bois.

1. Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech – unité de chimie analytique – 2, Passage des Déportés – 5030 Gembloux – Belgique – Christelle.Marlet@ulg.ac.be

2. École des Mines Douai – département chimie et environnement – 941, rue Charles Bourseul – BP 10838 – 59508 Douai Cedex – France.

3. Université de Liège – Gembloux Agro-Bio Tech – unité de statistique, informatique et mathématiques appliquées (SIMa) – 8, avenue de la Faculté – 5030 Gembloux – Belgique.

Abstract

Monoterpenes are compounds naturally emitted by wooden materials. A preliminary study had demonstrated the occurrence of some monoterpenes in the timber frame constructions. Contrary to the active sampling, the passive sampling with Radiello® device simplifies the sampling step that is an interest in indoor environment. However, the knowledge of the sampling rate is necessary for quantification via the passive samplers Radiello®.

Radiello® sampler with Tenax TA cartridge was evaluated for the 4-h concentration measurements of nine monoterpenes (α -pinene, β -pinene, α -limonene, Δ^3 -carene, camphene, carvone, 1,8-cineole, linalool and *p*-cymene). The performance parameters of the method (calibration curve, trueness, repeatability, blank level, stability of samples) were estimated.

The sampling rates were first evaluated under the standard conditions in an exposure chamber. The influences of three environmental factors (temperature (T), relative humidity (RH) and concentration level (C)) on the sampling rates were also evaluated following a full factorial design at two factor levels (low and high). The monoterpenes concentrations in the exposure chamber were followed by an active sampling on tube Tenax TA. For both sampling devices, analyses were realized by TD-GC-MS.

The results of this study demonstrated that the Radiello® device is suitable for the measurement of five of nine studied monoterpenes. The sampling rates were defined by an equation including two factors, temperature and relative humidity. Temperature is found to be the most important factor leading to variability of the all monoterpene sampling rates. An equation allowing to estimate the sampling rate was established for every studied compound.

Measurements of monoterpenes with the Radiello® device were then carried out on new wooden houses and compared with measurements obtained by active sampling on Tenax TA tubes.

Keywords

Monoterpenes. Radiello device. Thermal desorption. Air sampling. Tenax TA. Wooden construction.

1. Introduction

De nos jours, un individu passe en moyenne près de 90 % de son temps dans les environnements intérieurs. De ce fait, la qualité de l'air intérieur est essentielle pour le bien-être des habitants. Ces atmosphères se révèlent particulièrement riches en composés organiques volatils (COV). Plusieurs causes peuvent expliquer l'abondance et la diversité des espèces chimiques présentes dans l'air intérieur. On peut citer, entre autres, l'isolation accrue des bâtiments, l'utilisation croissante de nouveaux matériaux (construction, ameublement...) et de produits à usage domestique qui ont contribué à diversifier les espèces et leurs sources d'émission [1, 2].

Les constructions à ossature bois connaissent un grand succès auprès des candidats bâtisseurs. Ce type de construction offre de nombreux avantages dont notamment un mode de construction rapide, une meilleure isolation et une meilleure gestion des coûts et des déchets.

Toutefois, la proportion de bois dans ce type de constructions est nettement supérieure comparée aux constructions classiques. La présence de composés organiques volatils en quantités importantes, tels que les monoterpènes, est plausible. En effet, les monoterpènes peuvent provenir des matériaux à base de bois mais également des peintures, des vernis et des produits de nettoyage [3, 4]. Ces dernières années, des études ont rapporté que les concentrations en monoterpènes dans les milieux intérieurs ont fortement augmenté suite à l'utilisation récurrente de produits naturels pour la construction des maisons et des mobiliers [5, 6]. Les principaux composés émis par le bois sont les terpènes [7, 10].

L'implication des très hautes concentrations en α -pinène, β -pinène, Δ^3 -carene, *p*-cymène et *d*-limonène dans le déclenchement d'irritations occasionnelles de la peau, des yeux et des muqueuses chez l'homme a été démontrée [11]. Des expositions prolongées peuvent également expliquer d'autres symptômes tels que les dermatites de contact allergiques et non-allergiques et les troubles respiratoires [12-19]. D'autres études ont traité les mécanismes de réaction des monoterpènes avec les agents oxydants tels que l'O₃, le NO₂ et le radical OH, et la formation d'aérosols secondaires et de produits de réaction tels que, parmi d'autres, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone [20-23]. Dans le cadre de nos recherches, une enquête préliminaire a démontré l'occurrence de certains monoterpènes dans les constructions à ossature bois. Ainsi, une sélection de neuf monoterpènes a été réalisée sur la base de ces premiers essais et des données de la littérature [3].

Deux modes de prélèvement peuvent être employés dans les milieux intérieurs, à savoir les prélèvements actifs et les prélèvements passifs. À l'inverse des prélèvements actifs, les prélèvements passifs à l'aide du dispositif Radiello® simplifient l'étape d'échantillonnage des composés d'intérêt dans les milieux intérieurs. Sa facilité de mise en œuvre et les faibles contraintes lors de l'échantillonnage (peu invasif, pas bruyant et ne nécessitant pas de source d'énergie) sont les principaux atouts de cette technique. Elle permet également d'estimer des concentrations moyennes en composés intégrées sur une longue période (de plusieurs heures à plusieurs jours) correspondant à la durée d'exposition du préleveur passif. Toutefois, la connaissance du débit d'échantillonnage est nécessaire pour la quantification d'une espèce via ce type de dispositif [24].

Les objectifs de cette étude sont la détermination des débits d'échantillonnage de neuf monoterpènes (α -pinène, β -pinène, *d*-limonène, Δ^3 -carène, camphène, carvone, 1,8-cinéole, *p*-cymène, linalool) sur le Radiello Tenax TA et l'évaluation des effets des facteurs environnementaux (température, humidité relative et niveau de concentration) sur ces débits d'échantillonnage. Pour chaque monoterpène, une équation, utilisée pour estimer les débits d'échantillonnage en fonction des paramètres environnementaux, a été établie. Les équations ont également été appliquées à des données brutes obtenues lors de prélèvements sur site. Les résultats obtenus avec les échantillonneurs passifs ont été comparés aux résultats obtenus par des prélèvements actifs, dans l'optique d'apporter une caractérisation de la « signature » terpénique des atmosphères intérieures.

2. Matériels et méthode

2.1 Étalonnage

Les solutions étalons d' α -pinène, β -pinène, *d*-limonène, Δ^3 -carène, camphène, carvone, 1,8-cinéole, *p*-cymène, linalool et de *n*-butyl-benzène ont été fournies par Sigma-Aldrich. La pureté des composés de référence a été vérifiée par TD-GC-MS. La liste des monoterpènes et leur pureté sont présentées dans le Tableau 1. Le méthanol « qualité réactif analytique » utilisé comme solvant pour la préparation des solutions standard est approvisionné par Fisher Scientific.

Les cartouches d'étalons ont été préparées par ajout liquide d'une solution de méthanol contenant les monoterpènes *via* un dispositif « Calibration Solution Loading Rig (CSLR™) » fourni par Markes Int. Ltd. La procédure proposée par la norme ISO 16017-2 : 2003 a été suivie [25]. Un étalonnage à partir de

cartouches dopées par ajout liquide a été réalisé de façon systématique avant chaque lot de cartouches à analyser. Avant chaque utilisation, les cartouches ont été reconditionnées [26].

2.2 Prélèvement passif

Les diffuseurs passifs Radiello® sont constitués de deux éléments, un corps diffusif dans lequel est insérée une cartouche d'adsorbant [27-29]. Le corps diffusif se compose d'un cylindre de polyéthylène microporeux d'un diamètre de 16 mm et d'une longueur de 60 mm. L'épaisseur de sa paroi est de 5 mm et la porosité de $10 \pm 2 \mu\text{m}$. La cartouche cylindrique coaxiale en acier inoxydable (60 mm de longueur, 4,8 mm de diamètre, grillage de 100 mesh) est remplie avec $250 \pm 10 \text{ mg}$ de Tenax TA (polymère d'oxyde de diphényle-2,6 *p*-phénylène microporeux dont la taille des particules est de 20-35 mesh). Les éléments du Radiello sont proposés par la Fondation Salvatore Maugeri et distribués par la firme Sigma-Aldrich.

Les composés diffusent à travers la membrane du corps diffusif vers la cartouche et sont adsorbés sur le Tenax TA. La diffusion des molécules dans le préleveur passif est induite par le gradient de concentration qui s'établit entre l'extérieur du capteur et la proximité de la cartouche où le processus d'adsorption maintient une concentration proche de zéro. La concentration du composé dans l'air, C ($\mu\text{g m}^{-3}$) est calculée en appliquant une équation dérivée de la première loi de Fick :

$$C = \frac{m - m_b}{Q \times t} \times 10^6 \quad (1)$$

où Q (ml min^{-1}) est le débit d'échantillonnage, t (min) le temps d'exposition et m et m_b (μg) les masses du composé, mesurées respectivement par l'analyse de l'échantillonneur exposé et d'un blanc [24].

Tableau 1.
Description des monoterpènes
Monoterpenes description

Composés	Nom IUPAC	Formule moléculaire	m/z (quantification)		Pureté (%)	Temps de rétention (min)
			pic de base	M ⁺		
α -Pinène	Triméthyl-2,6,6-bicyclo(3,1,1)hept-2-ène	C ₁₀ H ₁₆	93	136	98,8 ± 0,6	21,46
Camphène	2,2-diméthyl-3-méthylène-bicyclo(2,2,1)heptane	C ₁₀ H ₁₆	94	136	96,9 ± 0,3	22,71
β -Pinène	Triméthyl-2,6,6-bicyclo(3,1,1)hept-1-ène	C ₁₀ H ₁₆	95	136	98,9 ± 0,6	24,52
Δ^3 -Carène	3,7,7-triméthylbicyclo(4,1,0)hept-3-ène	C ₁₀ H ₁₆	96	136	98,1 ± 1,2	26,25
<i>d</i> -Limonène	1-méthyl-4-prop-1-èn-2-yl-cyclohexène	C ₁₀ H ₁₆	97	136	98,4 ± 0,2	27,38
<i>p</i> -Cymène	4-isopropyltoluène	C ₁₀ H ₁₄	98	136	98,7 ± 0,2	27,69
1,8-Cinéole	1,3,3-triméthyl-2-oxabicyclo(2,2,2)octane	C ₁₀ H ₁₈ O	99	136	98,3 ± 0,1	28,02
Linalool	2,6-diméthyl-2,7-octadièn-6-ol	C ₁₀ H ₁₈ O	100	136	95,1 ± 1,7	30,19
Carvone	2-méthyl-5-(1-méthyléthényl)-2-cyclohexénone	C ₁₀ H ₁₄ O	82	150	97,7 ± 0,2	34,13

2.3 Prélèvement actif

Les concentrations dans la chambre d'exposition ont été mesurées expérimentalement par deux prélèvements actifs de quatre heures effectués en parallèle avec un débit de 10 ml min^{-1} . Un deuxième tube est placé en série afin d'estimer d'éventuels percages pour des composés sur le premier tube lors des essais avec des fortes teneurs ($250 \mu\text{g m}^{-3}$) et une haute température ($35 \text{ }^\circ\text{C}$). Un régulateur de débit massique placé entre la pompe (MKS Instruments) et les tubes de prélèvement contrôle le débit d'aspiration. Les débits sont mesurés à l'aide d'un débitmètre (DryCal, DC-Lite) avant et après chaque prélèvement actif. La validation de la méthode d'analyse des monoterpènes par prélèvement actif sur Tenax TA est présentée par ailleurs [26].

2.4 Analyse TD-GC-MS

L'analyse des cartouches Radiello et des tubes actifs de Tenax TA a été réalisée à l'aide d'un couplage Thermodésorbteur (TD) – Chromatographie en phase Gazeuse (CG) – Spectrométrie de Masse (SM). Le désorbteur thermique est un Unity™ TD (Markes Int. Ltd.) équipé d'un passeur d'échantillons (Markes mod. ULTRA™ 50 : 50). Les analyses en GC-MS sont réalisées par un chromatographe en phase gazeuse Thermo Trace GC Ultra couplé à un spectromètre de masse Thermo Trace MS Finnigan (Thermo Electron Corp) et équipé d'une colonne capillaire Rtx 502.2 (RESTEK) ($30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm ID}$, $1,4 \mu\text{m}$ d'épaisseur de phase). Les détails de cette méthode ont été présentés précédemment [26]. L'identification qualitative des monoterpènes est basée sur leur temps de rétention et leur spectre de masse (bibliothèque spectrale Wiley 275.L). Deux ions sélectionnés ; l'ion moléculaire (M^+) et le pic de base (Tableau 1) ont été employés pour la quantifica-

tion des monoterpènes. De plus, la quantification des échantillons a été réalisée par standardisation interne. Le standard interne, *n*-butyl-benzène, est déposé par la méthode de l'ajout liquide sur chaque cartouche d'échantillon avant leur analyse.

2.5 Expérimentation en chambre d'exposition

Afin de déterminer les débits d'échantillonnage des monoterpènes et d'évaluer l'influence des facteurs environnementaux sur ces débits, des séries de sept échantillonneurs ont été placées dans une chambre d'exposition dynamique.

Le dispositif expérimental, décrit par la Figure 1, est composé de deux éléments principaux ; un système de génération et de dilution de gaz produisant de l'air à humidité relative et concentrations en monoterpènes constantes et une chambre d'exposition, équipée de systèmes de régulation de la vitesse de l'air et de la température, dans laquelle sont placés les échantillonneurs Radiello.

La chambre d'exposition est un anneau en verre borosilicaté en position horizontale (dimension $74 \times 88 \text{ cm}$, diamètre intérieur : 15 cm , volume : 51 l) [24]. La chambre est équipée de deux couronnes de rodages pouvant accueillir 12 échantillonneurs. Des essais préalables ont démontré l'uniformité de la vitesse de l'air sur sept positions. Par conséquent, sept échantillonneurs ont été exposés lors de chaque essai. La vitesse de l'air est maintenue à $0,9 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$ pour tous les essais, sur la base des contraintes imposées par la chambre d'exposition.

Le débit d'entrée du mélange gazeux est fixé à 6 l min^{-1} . La chambre est placée dans une enceinte thermostatée (M 54054, Vötsch). La vitesse de l'air est réglée à l'aide d'un ventilateur (Papst P/N 5112 N) installé dans la chambre d'exposition. L'humidité relative est réglée via un mélange de trois

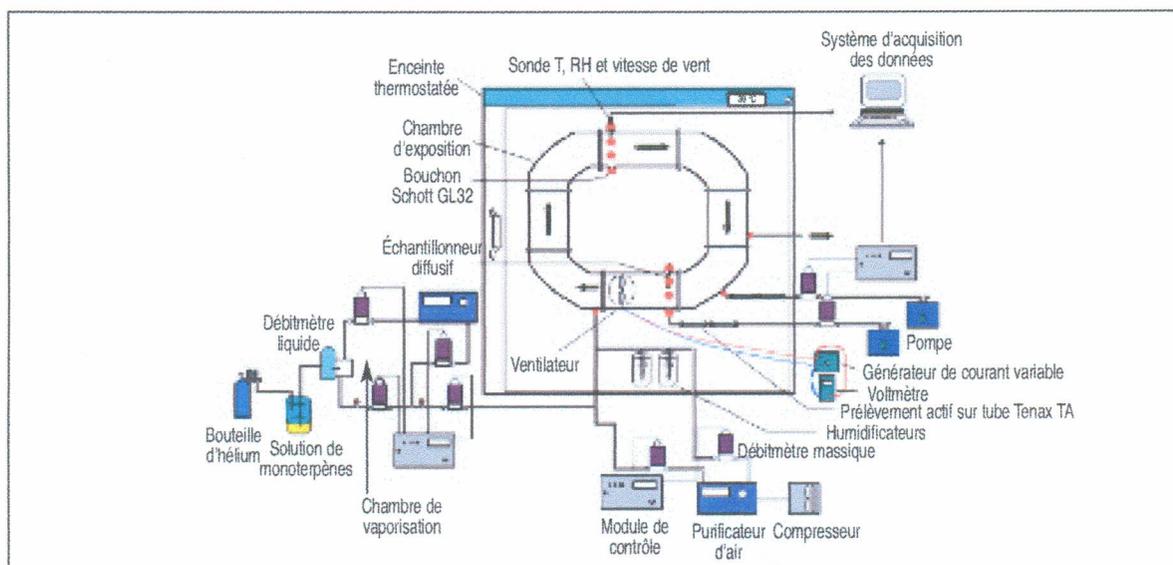


Figure 1.

Schéma de la chambre d'exposition et du dispositif de génération de l'atmosphère gazeuse.

Scheme of the exposure chamber and the gas standard generation.

flux d'air ; le premier provenant du système de génération dynamique, le second composé d'air sec et le troisième d'air humide. Un réglage des débits des deux dernières voies permet d'obtenir l'humidité relative souhaitée. L'air alimentant la chambre d'exposition est produit par un compresseur et est séché et épuré chimiquement par un purificateur d'air (AZ 2020, Claind). Le flux d'air sec et propre est divisé en deux voies, l'air sec et l'air humide obtenus après passage dans un barboteur rempli d'eau déminéralisée. Une sonde trois voies (Testo 0635.1540) et son système d'acquisition (Testo 400) permettent le suivi en continu de la température, de l'humidité relative et de la vitesse de l'air dans la chambre d'exposition.

Le flux d'air contenant les terpènes est préparé via un système de génération dynamique comprenant un débitmètre massique liquide et une chambre de vaporisation suivie d'un banc de dilution à deux étages contrôlé par deux régulateurs de débits massiques (MKS). Le débitmètre liquide est alimenté en continu par un vase en acier inoxydable rempli de la solution de monoterpènes et mis sous pression par une bouteille d'hélium a1. Les deux étages de dilution permettent d'atteindre les concentrations souhaitées dans la chambre d'exposition allant de quelques dizaines à quelques centaines de $\mu\text{g m}^{-3}$. Les concentrations présentes dans la chambre d'exposition ont été mesurées par des prélèvements actifs sur deux tubes de Tenax TA.

2.6 Modélisation des débits d'échantillonnage

La technique des plans d'expérience factoriels a permis de répondre à nos exigences. En effet, cette méthode consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs à chaque essai. La technique permet d'analyser les effets des facteurs et de leurs interactions et de modéliser les débits d'échantillonnage [30].

Afin d'évaluer l'influence des conditions environnementales sur les débits d'échantillonnage du Radiello Tenax TA, un plan factoriel complet, et plus précisément un plan d'expérience à deux niveaux et trois facteurs (2^3) a été suivi. Ces trois facteurs sont le niveau de concentration en terpènes (C), la température (T) et l'humidité relative (HR). Le temps d'exposition est fixé à 240 ± 1 min. Cette durée de quatre heures a été choisie pour des raisons pratiques et analytiques. Ce temps est suffisant pour négliger les perturbations de l'environnement suite au placement des échantillonneurs passifs dans la chambre d'exposition et permet également une sensibilité suffisante de la méthode analytique pour les composés étudiés.

Ainsi, pour un plan factoriel complet à trois facteurs, huit essais ont été menés. Chaque essai a été doublé. Les conditions choisies pour ces essais sont celles aux extrémités du domaine expérimental [31], à savoir des niveaux de concentration de 10 et $25 \mu\text{g m}^{-3}$, des températures de 10 et 35°C et des humidités relatives de 20 et 80 %, auxquels a été ajouté un point central ($50 \mu\text{g m}^{-3}$, 20°C , 50 %) visant à vérifier

la linéarité des relations. Pour les expositions, la température et l'humidité relative ont respectivement été maintenues dans des intervalles de $\pm 1^\circ\text{C}$ et de $\pm 4\%$ autour de la valeur moyenne. Ces conditions ont été définies de manière à couvrir la gamme des conditions environnementales rencontrées dans les espaces intérieurs et à induire potentiellement les écarts de débits d'échantillonnage les plus élevés. Dans ces essais, les effets de la température, de l'humidité et du niveau de concentration ont été évalués de façon combinée. Le domaine de variation de chaque facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas, noté -1, et le niveau haut noté +1. Le facteur concentration a été pris sous sa forme logarithmique de manière à assurer l'équidistance des deux valeurs extrêmes par rapport au point central.

Le plan d'expérience avec les unités codées ainsi que le tableau d'expérimentations avec les conditions d'exposition obtenues lors de ces 18 essais sont présentés dans le Tableau 4. Ainsi, chaque point expérimental a permis d'obtenir une valeur de réponse. Cette réponse a ensuite été modélisée par une régression multiple dont les coefficients sont des inconnues à déterminer. À la fin du plan d'expérience, un système de n équations, correspondant aux n essais, à p inconnues, correspondant au nombre de coefficients dans le modèle choisi a été obtenu. Pour résoudre ce système, la méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés a été choisie. Une équation linéaire a été établie pour estimer les débits d'échantillonnage sur la base des résultats du plan expérimental et des conditions d'exposition.

Cette équation est décrite par l'équation (2) où h_j et h_{jk} sont les coefficients des facteurs V_j et des interactions $V_j V_k$, e une constante de l'équation et N le nombre de facteurs [32]. Les facteurs V_j et V_k sont standardisés et leurs valeurs varient entre -1 (bas niveau) et +1 (haut niveau). Les coefficients et la constante e ont été déterminés par le logiciel Minitab (Minitab 15).

$$\text{SR} = \sum_{j=1}^N h_j V_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N h_{jk} V_j V_k + e \quad \text{with } j \neq k \quad (2)$$

La signification des coefficients a été évaluée par une analyse de la variance, afin de décider de leur maintien dans l'équation (2).

Un diagramme de Pareto, histogramme représentant par ordre décroissant d'importance les effets des différents facteurs, ainsi que de leurs interactions, a été établi pour chaque monoterpène. Le diagramme obtenu pour l' α -pinène est présenté en Figure 3.

2.7 Prélèvements sur site

Des mesures des neuf monoterpènes ont été réalisées à l'aide du tube Radiello Tenax TA dans deux maisons mitoyennes en bois massif. Les échantillonnages ont été réalisés dans la pièce principale du bâtiment et ont compris deux séries de trois échantillonneurs Radiello placés en parallèle, à une hauteur

de 1,50 m pendant une durée d'exposition de quatre heures. La première série a été placée à proximité d'un mur, tandis que la deuxième a été disposée au centre de la pièce. Les tubes de prélèvements actifs ont également été agencés au centre de la pièce à côté de la deuxième série de Radiello. Les prélèvements actifs ont été réalisés sur une période de 30 minutes avec un débit de 50 ml min^{-1} [26].

3. Résultats et discussion

3.1. Évaluation des performances des échantillonneurs

Les performances des échantillonneurs ont été évaluées pour les neuf monoterpènes ; la linéarité, la justesse, la répétabilité, les limites de détection, les valeurs de blanc et les conditions de conservation des échantillons avant et après l'exposition [31].

3.1.1 Comparaison solutions d'étalons, prélèvements actif et passif

La Figure 2 présente trois chromatogrammes obtenus, respectivement, pour l'analyse d'une cartouche dopée d'une solution standard, d'un prélèvement actif et d'un prélèvement passif réalisés dans la chambre d'exposition. Dans les trois cas, les masses adsorbées sont du même ordre de grandeur ($M_x \sim 100 \text{ ng}$). Le Tableau 1 présente les temps de rétention des monoterpènes étudiés. Bien que les durées de prélèvement aient été identiques pour les prélèvements actif et passif, quelques pics minoritaires correspondant à des alcanes et des aldéhydes sont également observés sur le chromatogramme du prélèvement passif en dehors des temps de rétention des monoterpènes.

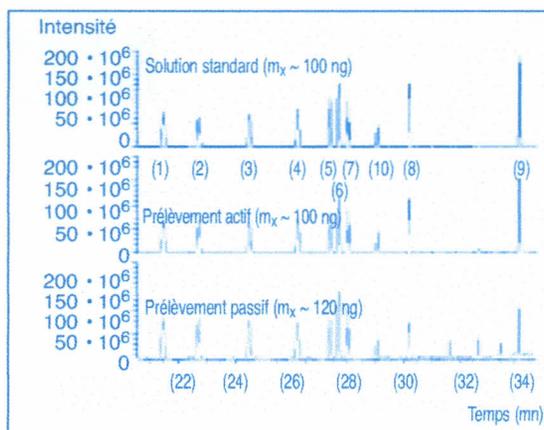


Figure 2.

Chromatogramme de trois cartouches Radiello analysées en TD-GC-MS (solution d'étalons, prélèvements actif et passif). Les monoterpènes identifiés sont (1) α -pinène, (2) camphène, (3) β -pinène, (4) Δ^3 -carène, (5) d -limonène, (6) p -cymène, (7) 1,8-cinéole, (8) linalool et (9) carvone. Le standard interne, n -butyl-benzène, est situé en (10).

Chromatograms obtained by TD-GC-MS for three cartridges (standards solution, active and passive sampling).

Identified monoterpenes are (1) α -pinene, (2) camphene, (3) β -pinene, (4) Δ^3 -carene, (5) d -limonene, (6) p -cymene, (7) 1,8-cineole, (8) linalool and (9) carvone. Internal standard, n -butyl-benzene, is located in (10).

3.1.2 Validation de la méthode d'étalonnage

Les droites d'étalonnage ont été réalisées pour chaque monoterpène sur une gamme de 1 à 400 ng. Ces droites ont été établies par l'analyse de 18 cartouches d'étalons (3 répétitions de 6 niveaux de concentration). Les coefficients de détermination sont supérieurs à 0,99 (Tableau 2). La justesse a été

Tableau 2.

Principaux paramètres de performances des échantillonneurs Radiello Tenax TA (LDA : limite de détection analytique en ng ; LD : limite de détection en $\mu\text{g m}^{-3}$).

Main performance parameters of diffusive sampler method (ADL: analytical detection limit in ng; DL: detection limit in $\mu\text{g m}^{-3}$).

Composés	R ²	Justesse		Répétabilité			Récupération	LDA	LD
		% (25 ng)	% (400 ng)	% (1 ng) n = 6	% (100 ng) n = 6	% (400 ng) n = 5	% (100 ng) n = 6	ng	$\mu\text{g m}^{-3}$
α -Pinène	0,9999	98,9	95,8	2,9	3,7	5,5	99,8	1,0	0,3
Camphène	0,9999	99,4	95,8	2,5	3,4	6,4	99,9	1,0	0,3
β -Pinène	0,9998	99,3	96,8	7,5	2,9	5,7	100,0	1,2	0,4
Δ^3 -Carène	0,9998	96,1	99,7	3,7	3,6	5,7	100,0	0,9	0,3
d -Limonène	0,9995	96,2	100,2	3,1	4,3	3,6	99,9	0,6	0,2
p -Cymène	0,9979	90,5	95,7	3,2	2,9	2,8	99,9	0,5	0,2
1,8-Cinéole	0,9997	95,7	96,7	6,2	3,5	6,2	99,9	0,7	0,3
Linalool	0,9969	100,5	93,9	25,6	15,1	8,2	100,0	1,8	1,4
Carvone	0,9968	96,9	95,4	5,8	11,9	3,8	99,9	1,3	1,3

évaluée par l'analyse de 2 cartouches d'étalons dopées à 25 et 400 ng. La justesse est définie comme le rapport de la masse calculée par la droite d'étalonnage précédemment établie et la masse réelle ajoutée sur la cartouche. Pour chaque monoterpène, la justesse est comprise entre 85 et 115 %. La répétabilité est évaluée par le coefficient de variation de 6 répétitions. Pour chaque niveau de concentration étudié, 6 cartouches ont été dopées et analysées successivement. Les coefficients de variation, présentés dans le Tableau 2, sont inférieurs à 10 % pour tous les composés, excepté le linalool. De plus, la désorption est totale. Des cartouches dopées à des niveaux de concentrations élevés (100 ng) ont été analysées deux fois successivement. Les pourcentages des composés désorbés lors de la première désorption sont présentés dans le Tableau 2 et sont supérieurs à 99,8 %.

3.1.3. Estimation des débits d'échantillonnage des monoterpènes dans les conditions standard

Les débits d'échantillonnage des neuf monoterpènes ont été déterminés dans des conditions standard pour le dispositif Radiello Tenax TA. Pour cela, deux essais d'une durée d'exposition de quatre heures ont été réalisés dans des conditions définies comme standard. Une température de 20 °C et une humidité relative de 50 % ont été fixées en accord avec la norme EN 13528-2 : 2003 [31]. Des concentrations de l'ordre de 50 $\mu\text{g m}^{-3}$ ont été choisies sur la base des résultats obtenus lors d'essais préliminaires réalisés dans des environnements intérieurs des constructions en bois. La vitesse de l'air a été maintenue à $0,9 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$. Les concentrations souhaitées sont déterminées théoriquement sur la base de la concentration mas-

sique de chacun des composés du mélange introduit dans le vase et des débits appliqués au niveau du dispositif de génération/dilution d'atmosphère.

Lors de ces essais, sept échantillonneurs munis de cartouches de Tenax TA ont été placés dans la chambre d'exposition. Un blanc a été conservé en dehors de la chambre d'exposition afin de vérifier l'absence de contamination dans le conditionnement et l'analyse des échantillonneurs exposés.

Pour chaque essai, le débit d'échantillonnage pour chaque monoterpène a été calculé en utilisant l'équation (1). Le Tableau 3 présente les conditions d'exposition mesurées lors de ces deux essais, ainsi que les débits d'échantillonnage moyens avec leurs écarts types. Ces débits d'échantillonnage n'ayant jamais été déterminés, ils ne peuvent être comparés à des valeurs de référence.

Les débits d'échantillonnage obtenus pour les deux essais sont assez comparables pour l' α -pinène, le camphène, le β -pinène et le 1,8-cinéole. Par contre, une forte variabilité est observée pour les autres composés. Des valeurs très faibles sont estimées pour le linalool et la carvone. Ces faibles valeurs de débits d'échantillonnage pourraient s'expliquer par des différences d'affinité entre l'adsorbant pour les composés visés. Les écarts types des débits d'échantillonnage estimés sont assez faibles pour l'ensemble des composés, ce qui témoigne d'une bonne répétabilité des mesures.

3.1.4. Limites de détection et valeurs des blancs

Les limites de détection analytiques ont tout d'abord été déterminées en analysant une cartouche de Tenax TA dopée par ajout liquide à partir d'un

Tableau 3.

Détermination des débits d'échantillonnage pour les conditions standard ($\sim 50 \mu\text{g m}^{-3}$ -20 °C – 50 %).
Experimental sampling rates of Radiello® sampler under standard conditions ($50 \mu\text{g m}^{-3}$ -20°C – 50 %).

Composés	Essai 1		Essai 2	
	C mesurée $\mu\text{g m}^{-3}$	Q ml min^{-1}	C mesurée $\mu\text{g m}^{-3}$	Q ml min^{-1}
α -Pinène	39,2	$14,0 \pm 1,4$	41,5	$13,8 \pm 0,5$
Camphène	39,2	$14,0 \pm 1,3$	43,7	$13,6 \pm 0,9$
β -Pinène	38,1	$12,9 \pm 1,2$	39,7	$13,7 \pm 0,7$
Δ^3 -Carène	37,8	$11,3 \pm 1,0$	40,0	$16,8 \pm 0,9$
α -Limonène	35,6	$10,4 \pm 0,5$	39,2	$16,5 \pm 1,4$
<i>p</i> -Cymène	40,1	$6,2 \pm 0,7$	41,5	$12,6 \pm 1,7$
1,8-Cinéole	41,9	$11,3 \pm 1,0$	44,6	$12,4 \pm 0,7$
Linalool	32,4	$4,3 \pm 0,3$	35,2	$6,0 \pm 1,0$
Carvone	34,8	$0,6 \pm 0,1$	40,5	$7,5 \pm 0,5$
Température (°C)	$20,4 \pm 0,3$		$20,1 \pm 0,4$	
Humidité relative (%)	$48,9 \pm 0,6$		$48,7 \pm 0,5$	
Vitesse du vent (m s^{-1})	$0,9 \pm 0,0$		$0,9 \pm 0,0$	

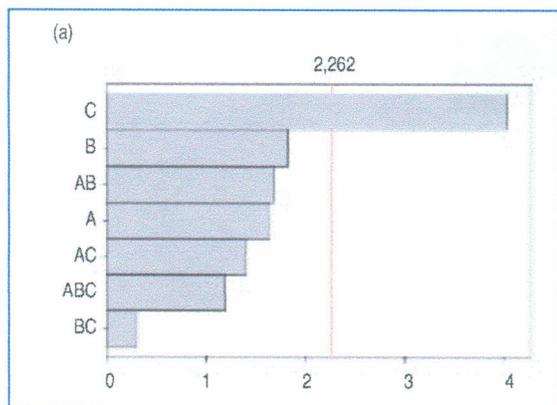


Figure 3.

Diagramme de Pareto pour l' α -pinène.

En abscisse, les trois facteurs et leurs interactions (« A » : Log C ; « B » : RH et « C » : T), en ordonnée, les effets standardisés.

La ligne de référence prend en compte une valeur de p de 0,05 et définit la limite à partir de laquelle les facteurs ont une influence significative.

Diagram of Pareto for α -pinene. In y-axis, three factors and their interactions («A»: Log C; «B»: RH and «C»: T), and x-axis, the standardized effects.

The reference line takes into account a value of p of 0.05 and defines the limit from which factors have a significant influence.

mélange de monoterpènes en très faible quantité, de l'ordre de 5 ng. Le calcul de la limite de détection analytique se fait à partir du rapport signal/bruit et en appliquant un facteur d'élargissement égal à 3. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 2. Elles sont relativement faibles, de l'ordre de 0,5 à 1,8 ng. Les limites de détection de la méthode pour une exposition de quatre heures sont déterminées à partir des limites de détection analytiques présentées dans le Tableau 2. Elles sont exprimées en concentration par l'application des débits d'échantillonnage moyens des neuf monoterpènes obtenus dans les conditions standard. Elles sont toutes inférieures à 1/10 des concentrations testées en chambre d'exposition, à l'exception du linalool et de la carvone.

Selon la norme ISO 16017-2 [25], les blancs des échantillonneurs sont acceptables si les aires des pics d'interférence sont inférieures à 10 % des aires de pics mesurées pour des cartouches étalons dopées à 1 ng de chaque monoterpène. Lors de chaque essai, un blanc a été conservé en dehors de l'enceinte durant l'exposition. Il a été analysé en même temps que les échantillonneurs exposés. Ainsi, lorsque le blanc était inférieur à 10 %, l'ensemble de la série d'échantillons était validé. Ces valeurs des blancs, ainsi définies, ont été vérifiées en analysant une série de dix cartouches Tenax TA, préalablement conditionnées à 300 °C sous un flux d'hélium de 100 ml min⁻¹ pendant 15 min. L'analyse de ces cartouches donne des aires de pics largement inférieures à 10 % de celles mesurées pour des cartouches étalons dopées à 1 ng de chacun des monoterpènes.

3.1.5 Conditions de conservation des cartouches Radiello

Afin d'évaluer l'effet de la conservation des cartouches avant l'exposition, cinq cartouches Radiello Tenax TA ont été conditionnées, puis stockées pendant sept jours dans une étuve à 20 °C avant d'être analysées. Les résultats n'ont pas révélé de masses supérieures aux limites de détection analytiques. Les cartouches conditionnées peuvent être conservées à 20 °C pendant sept jours sans qu'une contamination soit détectée.

L'effet de la conservation des cartouches exposées a également été évalué. Deux séries comprenant chacune cinq cartouches Tenax TA ont été dopées par ajout liquide avec le même mélange contenant approximativement 10 ng de chaque composé. Ce test a également été réalisé pour un dopage de masse d'environ 400 ng pour chaque composé. Les cartouches de la première série ont été analysées le jour du dopage, celles de la seconde série sept jours plus tard. La stabilité des masses échantillonnées est évaluée par le rapport des aires mesurées le jour J + 7 sur les aires mesurées le jour du dopage. Ces valeurs sont comprises entre 85 et 115 %. Les cartouches peuvent donc être conservées sept jours à température ambiante après l'exposition.

3.2 Détermination des modèles de débits d'échantillonnage

Les résultats de la modélisation du débit d'échantillonnage obtenu pour l' α -pinène sont présentés dans le Tableau 4. Seule la concentration de l' α -pinène est reportée. Les concentrations des huit autres monoterpènes sont du même ordre de grandeur. La quatrième partie du Tableau 4 présente la réponse obtenue, soit le débit d'échantillonnage de l' α -pinène pour chaque essai, tandis que la cinquième partie reprend les débits d'échantillonnage estimés avec le modèle choisi et les écarts mesurés entre les débits estimés et ceux expérimentalement déterminés.

La démarche présentée au point 2.6. a été appliquée pour chaque monoterpène pour la sélection des coefficients du modèle du débit d'échantillonnage. L'ensemble des facteurs et leur interaction ont été pris en compte dans l'établissement du modèle. Les termes présentant des effets non significatifs, en commençant par l'interaction d'ordre 2 suivie des interactions d'ordre 1 et des facteurs principaux, ont été supprimés un à un du modèle. Ainsi, à chaque étape, les termes qui ne sont pas significatifs ($P > 0,05$) ont été éliminés.

Le diagramme de Pareto établi sur le modèle complet du débit d'échantillonnage de l' α -pinène montre seulement une influence de la température ($P < 0,01$). Pour les autres monoterpènes, les débits d'échantillonnage modélisés ont également été obtenus. Le Tableau 5 reprend les équations de ces modèles ainsi que les valeurs de probabilité (P). Pour la majorité des modèles, la température présente une influence significative. Le débit d'échantillonnage des

Tableau 4.

Plan d'expérience, tableau d'expérimentation, débit d'échantillonnage mesuré et estimé (cas de l' α -pinène).
Design of experiments with studied conditions and uptake rate of α -pinene (calculated and estimated uptake rate).

Essai	Plan d'expériences Unités codées			Tableau d'expérimentation Conditions expérimentales						Réponses		Modélisation	
	T	RH	Log C	T °C	CV %	RH %	CV %	C $\mu\text{g m}^{-3}$	CV %	Q ml min^{-1}	CV %	Q ml min^{-1}	Écart %
4-1	0	0	0	20,4	1,5	48,9	1,1	39,2	10,5	14,0	8,9	12,5	10,9
4-2	0	0	0	20,1	1,7	48,7	1,1	41,5	1,0	13,8	3,9	12,5	9,8
5-1	1	-1	1	34,7	1,7	20,2	3,3	178,6	1,2	7,8	2,1	10,2	30,2
5-2	1	-1	1	34,8	1,4	20,3	3,5	179,1	7,7	10,6	9,9	10,2	4,2
6-3	-0,67	-1	-1	10,6	7,5	19,4	1,9	8,3	1,8	10,5	8,3	13,0	23,8
6-4	-0,67	-1	-1	10,6	7,2	20,6	7,1	8,3	1,3	13,2	6,1	13,0	1,3
7-1	-0,67	1	1	10,7	8,2	81,4	1,5	197,4	1,1	12,3	4,1	14,3	16,1
7-2	-0,67	1	1	10,8	8,2	81,4	2,1	205,8	2,5	14,0	4,5	14,3	2,1
7-3	1	1	1	34,7	1,3	84,1	1,0	186,5	1,9	9,4	7,1	11,6	23,1
7-4	1	1	1	34,9	1,1	84,3	0,9	183,3	5,3	10,5	8,3	11,5	9,9
8-1	1	-1	-1	34,8	1,4	21,2	3,5	22,2	5,3	9,8	6,1	10,2	4,1
8-2	1	-1	-1	35,0	1,1	21,5	2,9	21,7	1,7	12,2	4,8	10,2	16,7
8-3	-0,67	-1	1	10,7	7,7	23,1	4,9	170,4	3,2	13,0	3,6	13,0	0,5
8-4	-0,67	-1	1	10,7	7,7	23,1	4,9	183,7	6,7	14,4	6,6	13,0	9,2
9-1	1	1	-1	34,7	1,0	82,3	0,9	15,0	19,1	12,6	14,5	11,5	8,3
9-2	1	1	-1	34,9	1,0	82,3	0,9	18,1	2,1	12,3	5,9	11,5	6,7
9-3	-0,67	1	-1	10,7	6,4	79,2	1,6	16,6	2,2	13,9	3,9	14,2	2,6
9-4	-0,67	1	-1	10,8	8,0	80,2	1,7	15,7	5,0	16,8	5,9	14,2	15,0

Tableau 5.

Modèles des débits d'échantillonnage des monoterpènes sur Radiello Tenax TA. Les valeurs de T et RH sont standardisées (unités codées [-1 ; 1]). La mention « - » signifie non significatif ; « * » signifie significatif ($P < 0,05$) ; « ** » signifie hautement significatif ($P < 0,01$) ; « *** » signifie très hautement significatif ($P < 0,001$).

Sampling rates models of monoterpenes on Radiello device with Tenax TA. The values of T and RH are standardised (coded units [-1; 1]). The mention « - » denotes no significant; « * » significant ($P < 0.05$); « ** » highly significant ($P < 0.01$); « *** » very highly significant ($P < 0.001$).

Composés	Modèle	P		
		T	RH	Log C
α -Pinène	$Q = 12,53 - 1,74 \cdot T + 0,64 \cdot RH$	**	-	-
Camphène	$Q = 12,51 - 2,08 \cdot T + 0,54 \cdot RH$	***	-	-
β -Pinène	$Q = 12,28 + 0,85 \cdot RH - 0,10 \cdot T$	-	-	-
Δ^3 -Carène	$Q = 11,05 + 5,08 \cdot T + 1,38 \cdot RH$	***	-	-
α -Limonène	$Q = 10,55 + 8,27 \cdot T + 1,36 \cdot RH$	***	-	-
p -Cymène	$Q = 11,39 + 7,62 \cdot T + 1,30 \cdot RH$	***	-	-
1,8-Cinéole	$Q = 12,35 + 2,17 \cdot T + 0,99 \cdot RH$	**	-	-
Linalool	$Q = 7,94 + 7,25 \cdot T + 0,95 \cdot RH$	***	-	-
Carvone	$Q = 18,25 + 20,03 \cdot T + 3,33 \cdot RH$	***	-	***

deux premiers composés est influencé à la baisse par la température, tandis que pour les autres composés, il est influencé à la hausse.

Les débits d'échantillonnage ont été recalculés suivant ces modèles et comparés avec les valeurs expérimentales mesurées (Tableau 4). Sur la base des écarts calculés entre les débits d'échantillonnage mesurés et estimés, des modèles satisfaisants ont été établis pour les quatre premiers composés (α -pinène, camphène, β -pinène et Δ^3 -carène). Pour le 1,8-cinéole, les mesures peuvent être considérées comme semi-quantitatives. Pour les quatre autres espèces (*d*-limonène, *p*-cymène, linalool et carvone), l'information peut être considérée comme qualitative.

3.3 Application des débits d'échantillonnage et comparaison avec les prélèvements actifs sur site

Les objectifs de ces prélèvements ont été de comparer les deux modes de prélèvements, actifs et passifs, de vérifier l'intérêt de l'application des modèles de débits d'échantillonnage et de fournir des premières mesures des monoterpènes dans ces maisons en bois massif. Les mesures des neuf monoterpènes ont été réalisées dans deux maisons neuves mitoyennes, non meublées, inhabitées et présentant le même mode de construction en bois massif et des finitions intérieures similaires. Les prélèvements ont

été réalisés en fin de chantier, dont les travaux ont débuté trois mois auparavant. Ces deux constructions ne disposent pas de système de ventilation mécanique contrôlée. De plus, les fenêtres ont été maintenues fermées lors des prélèvements.

Trois prélèvements ont été réalisés le premier jour dans les deux maisons (CB1 et CB2) et une semaine plus tard dans une seule maison (CB2-J7).

Les résultats des mesures sont présentés dans le Tableau 6. Aucun monoterpène n'a été détecté dans les blancs terrains (cartouches non exposées) placés dans les bâtiments. Six des neuf monoterpènes recherchés ont été retrouvés dans ces deux bâtiments étudiés. L' α -pinène est présent en très fortes concentrations de 250 à 400 $\mu\text{g m}^{-3}$. Le Δ^3 -carène est également présent en fortes concentrations, de l'ordre de 200 $\mu\text{g m}^{-3}$. Les quatre autres monoterpènes présents sont, par ordre décroissant des teneurs, le β -pinène, le *d*-limonène, le camphène et le *p*-cymène. Les autres monoterpènes (1,8-cinéole, linalool et carvone) sont soit détectés à des teneurs inférieures à la limite de quantification définie pour ces deux méthodes, soit non détectés dans les conditions d'analyse employées. Dans ces deux cas, les abréviations « < LQ » et « < LD » sont respectivement indiquées. La limite de détection (LD) de la méthode est déterminée au point 3.1.4. La limite de quantification (LQ) correspond à deux fois la limite de détection.

Tableau 6.

Prélèvements sur sites. « LD » correspond à la limite de détection (valeurs présentées dans le Tableau 2) pour les échantillonneurs passifs. « LQ » correspond à la limite de quantification et correspond à deux fois la limite de détection. Les LD et LQ ont également été définies pour les échantillonneurs actifs [26].

Sampling in sites. «LD» corresponds to the detection limit (values presented in Table 2) for passive samplers. «LQ» is the quantification limit and corresponds to twice the detection limit. The LD and LQ were also defined for active samplers [26].

Composés	CB 1				CB 2				CB 2-J7			
	C_{actif} $\mu\text{g m}^{-3}$	Q ml min^{-1}	$C_{\text{passif centre}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	$C_{\text{passif mur}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	C_{actif} $\mu\text{g m}^{-3}$	Q ml min^{-1}	$C_{\text{passif centre}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	$C_{\text{passif mur}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	C_{actif} $\mu\text{g m}^{-3}$	Q ml min^{-1}	$C_{\text{passif centre}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	$C_{\text{passif mur}}$ $\mu\text{g m}^{-3}$
α -Pinène	369 ± 26	13,4	286 ± 16	282 ± 6	399 ± 10	13,4	272 ± 6	268 ± 16	364 ± 14	13,3	256 ± 13	254 ± 3
Camphène	< LQ	13,5	7 ± 1	7 ± 1	< LQ	13,5	8 ± 1	8 ± 1	< LQ	13,4	6 ± 1	7 ± 1
β -Pinène	92 ± 3	12,4	87 ± 9	82 ± 1	133 ± 4	12,4	119 ± 10	115 ± 12	107 ± 7	12,4	111 ± 7	111 ± 5
Δ^3 -Carène	246 ± 10	9,1	177 ± 21	162 ± 1	244 ± 8	9,0	260 ± 13	229 ± 53	225 ± 10	9,2	211 ± 10	202 ± 6
<i>d</i> -Limonène	25 ± 1	7,2	46 ± 3	44 ± 3	39 ± 1	7,1	54 ± 4	50 ± 8	35 ± 2	7,4	40 ± 1	39 ± 5
<i>p</i> -Cymène	< LQ	8,4	< LD	< LD	< LQ	8,2	7 ± 2	5 ± 3	< LQ	8,5	3 ± 1	3 ± 1
1,8-Cinéole	< LQ	11,6	< LD	< LD	< LD	11,5	< LD	< LD	< LD	11,6	< LD	< LD
Linalool	< LQ	5,0	< LD	< LD	< LD	4,9	< LD	< LD	< LD	5,1	< LD	< LD
Carvone	< LD	28,4	< LD	< LD	< LD	28,8	< LD	< LD	< LD	28,0	< LD	< LD
Température (°C)	13,7 ± 0,3				13,4 ± 0,2				14,0 ± 0,6			
Humidité relative (%)	53,9 ± 0,7				53,6 ± 0,8				53,4 ± 2,6			

La gamme des concentrations observées lors des deux périodes de prélèvement est similaire pour chacun des composés analysés. Les deux maisons mitoyennes présentent une signature chimique en monoterpènes très comparable. Les teneurs en monoterpènes ne semblent également pas avoir diminué en l'espace d'une semaine. De plus, les résultats obtenus en deux points distincts de la pièce sont très proches. Les valeurs obtenues par prélèvements actifs et passifs présentent quelques différences. Des écarts sont inférieurs à 30 % pour le camphène, le β -pinène et le Δ^3 -carène. Pour l' α -pinène, des écarts supérieurs à 30 % sont observés et peuvent s'expliquer par le dépassement de la gamme de concentration étudiée lors de la modélisation des débits d'échantillonnage. Ces écarts peuvent également être expliqués par des durées de prélèvement différentes, 30 minutes pour le prélèvement actif et quatre heures pour le prélèvement passif.

Conclusions

Cette étude avait pour objectifs, d'une part, de mettre au point et de valider une méthode d'échantillonnage passif pour mesurer neuf monoterpènes dans l'air intérieur de constructions en bois et, d'autre part, de comparer cette méthode à une méthode par prélèvement actif lors de prélèvements en parallèle réalisés dans des constructions neuves en bois.

La méthode retenue dans cette étude est basée sur un prélèvement à l'aide d'un échantillonneur à diffusion Radiello pour une durée d'exposition de quatre heures et une analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec au préalable une thermodésorption de l'échantillon. L'adsorbant, Tenax TA, a été choisi comme support de piégeage sur la base de précédents essais sur les monoterpènes et des données disponibles dans la littérature.

Le programme d'évaluation a compris l'estimation des paramètres métrologiques de la méthode d'échantillonnage passif pour chacun des composés, à savoir l'étalonnage, la valeur des blancs, la limite de détection et le débit d'échantillonnage, la définition des conditions de conservation des échantillons avant et après l'exposition et l'influence des facteurs environnementaux (température, niveau de concentration, humidité relative) sur le débit d'échantillonnage. L'évaluation des débits d'échantillonnage, ainsi que l'étude de l'influence des facteurs environnementaux ont été réalisées en chambre d'exposition suivant un plan d'expérience factoriel comprenant deux niveaux

et trois facteurs. Les effets individuels et combinés de ces trois facteurs ont ainsi été évalués. La vitesse de l'air et le temps d'exposition ont été maintenus constants ($v = 0,9 \pm 0,1 \text{ m s}^{-1}$, $t = 240 \pm 1 \text{ min}$).

Les débits d'échantillonnage obtenus sont compris entre 4 et 16 ml min^{-1} selon les composés. Une décroissance logique des débits d'échantillonnage est constatée, des composés les plus légers vers les composés les plus lourds. Les essais en chambre d'exposition révèlent également que les débits d'échantillonnage du capteur pour les monoterpènes sont principalement influencés par la température et, dans une moindre mesure, par l'humidité relative. L'analyse de la variance montre que la température a une influence hautement significative. Des équations ont été établies pour chaque monoterpène, afin d'estimer les débits d'échantillonnage des neuf composés pour le dispositif Radiello en fonction des conditions environnementales. Ces équations ne prennent en compte que la température et l'humidité relative.

Les modèles établis fournissent des estimations quantitatives pour l' α -pinène, le camphène, le β -pinène et le Δ^3 -carène, semi-quantitatives pour le 1,8-cinéole et simplement qualitatives pour le *d*-limonène, le *p*-cymène, le linalool et la carvone. Un adsorbant autre que le Tenax TA ayant plus d'affinité avec ces quatre derniers composés devrait être recherché.

Le Tenax TA semble être plus adapté à l'échantillonnage des composés tricycliques et bicycliques, tels que l' α -pinène, le camphène, le β -pinène, le Δ^3 -carène et le 1,8-cinéole. Au vu des résultats, il y a également des différences d'affinité entre le Tenax TA et les composés d'une même classe moléculaire. L'évaluation du débit d'échantillonnage devra être considérée pour chaque molécule et ne pourra aucunement être extrapolée pour une famille de molécules.

Des mesures des neuf monoterpènes à l'aide du dispositif Radiello Tenax TA ont ensuite été réalisées dans deux nouvelles constructions en bois. Seuls six des neuf monoterpènes visés (α -pinène, camphène, β -pinène, Δ^3 -carène, *d*-limonène et *p*-cymène) ont été détectés lors de ces prélèvements. L' α -pinène est le monoterpène le plus présent, détecté à des concentrations supérieures à $250 \mu\text{g m}^{-3}$. Les niveaux de concentration pour les cinq autres monoterpènes (camphène, β -pinène, Δ^3 -carène, *d*-limonène, *p*-cymène) se situent dans la gamme de concentration étudiée, à savoir entre 10 et $250 \mu\text{g m}^{-3}$. Les autres monoterpènes (1,8-cinéole, linalool et carvone) sont détectés à des teneurs inférieures aux limites de quantification ou de détection définies pour ces deux méthodes (active et passive).

Références

- [1] Cocheo V, Sacco P, Boaretto C *et al.* Urban benzene and population exposure. *Nature* 2000 ; 404 : 141-2.
- [2] Crump DR, Bland BH, Mann HS *et al.* Personal exposure to air pollutants in Hertfordshire, England. *Indoor Air* '99. 1999.
- [3] Hollender J, Sandner F, Möller M, Dott W. Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection. *J. Chromato. A.* 2002 ; 962 : 175-81.
- [4] Meesters RJ, Duisken M, Jähnigen H, Hollender J. Sensitive determination of monoterpene alcohols in urine by HPLC-FLD combined with ESI-MS detection after online-solid phase extraction of the monoterpene-coumarincarbamate derivatives. *J. Chromato. B.* 2008 ; 875 : 444-50.
- [5] Brown SK, Sim MR, Abramson MJ, Gray CN. Concentrations of volatile organic compounds in indoor air – a review. *Indoor Air.* 1994 ; 4 : 123-34.
- [6] Weschler CJ. Changes in indoor pollutants since 1950s. *Atmos. Environ.* 2009 ; 43 : 153-69.
- [7] Aoki T, Tanabe SI. Generation of sub-micron particles and secondary pollutants from building materials by ozone reaction. *Atmos. Environ.* 2007 ; 41 : 3139-50.
- [8] Hodgson AT, Beal D, McIlvaine JER. Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. *Indoor Air.* 2002 ; 12 : 235-42.
- [9] Baumann MGD, Batterman SA, Zhang GH. Terpene emissions from particleboard and medium-density fiberboard products. *Forest Prod. J.* 1999 ; 49 : 49-56.
- [10] Omrani P, Masson E, Pizzi A, Mansouri HR. Emission of gases and degradation volatiles from polymeric wood constituents in friction welding of woods dowels. *Polymer Degradation and Stability.* 2008 ; 93 : 794-9.
- [11] Meesters RJ, Duisken M, Hollender J. Study on the cytochrome P450-mediated oxidative metabolism of the terpene alcohol linalool: indication of biological epoxidation. *Xenobiotica.* 2007 ; 37 : 604-17.
- [12] Hedenstierna G, Alexandersson R, Wimander K, Rosen G. Exposures to terpenes: Effects on pulmonary function. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 1983 ; 51 : 191-8.
- [13] Falk AA, Hagberg MT, Lof AE *et al.* Uptake, distribution and elimination of α -pinene in man after exposure by inhalation. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1990 ; 16 : 372.
- [14] Falk A, Lof A, Hagberg M, Hjelm EW, Wang Z. Human exposure to 3-carene by inhalation: toxicokinetics, effects on pulmonary function and occurrence of irritative and CNS symptoms. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 1991 ; 110 : 198-205.
- [15] Falk-Filipsson A, Lof A, Hagberg M *et al.* *d*-Limonene exposure to humans by inhalation: Uptake, distribution, elimination and effects on the pulmonary function. *J. Toxicol. Environ. Health.* 1993 ; 38 : 77-88.
- [16] Johard U, Larsson K, Lof A, Eklund A. Controlled short-time terpene exposure induces an increase of the macrophages and the mast cells in bronchoalveolar lavage fluid. *Am. J. Ind. Med.* 1993 ; 23 : 793-9.
- [17] Eriksson KA, Stjernberg NL, Levin JO *et al.* Terpene exposure and respiratory effects among sawmill workers. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1996 ; 22 : 182-90.
- [18] Eriksson KA, Levin JO, Sandstrom T *et al.* Terpene exposure and respiratory effects among workers in Swedish joinery shops. *Scand. J. Work Environ. Health.* 1997 ; 23 : 114-20.
- [19] Kasanen JP, Pasanen AL, Pasanen P *et al.* Evaluation of sensory irritation of Δ^3 -carene and turpentine, and acceptable levels of monoterpenes in occupational and indoor environment. *J. Toxicol. Environ. Health A.* 1999 ; 57 : 89.
- [20] Sarwar G, Corsi R, Allen D, Weschler C. The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence. *Atmos. Environ.* 2003 ; 37 : 1365-81.
- [21] Nøjgaard JK, Bilde M, Stenby C *et al.* The effect of nitrogen dioxide on particle formation during ozonolysis of two abundant monoterpenes indoors. *Atmos. Environ.* 2006 ; 40 : 1030-42.
- [22] Sarwar G, Corsi R. The effects of ozone/limonene reactions on indoor secondary organic aerosols. *Atmos. Environ.* 2007 ; 41 : 959-73.
- [23] Zuraimi MS, Weschler CJ, Tham KW, Fadeyi MO. The impact of building recirculation rates on secondary organic aerosols generated by indoor chemistry. *Atmos. Environ.* 2007 ; 41 : 5213-23.
- [24] Plaisance H, Desmettes P, Leonardis T *et al.* Passive sampling of glycol ethers and their acetates in indoor air. *J. Environ. Monit.* 2008 ; 10 : 517-26.
- [25] EN ISO 16017-2 : 2003. Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail – Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse capillaire – Partie 2 : Échantillonnage par diffusion.
- [26] Marlet C, Lognay G. 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.* 2010 ; 82 : 1230-9.
- [27] Bruno P, Caputi M, Caselli M *et al.* Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements. *Atmos. Environ.* 2005 ; 39 : 1347-55.
- [28] Pennequin-Cardinal A, Plaisance H, Locoge N *et al.* Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmos. Environ.* 2005 ; 39 : 2535-44.
- [29] Plaisance H, Leonardis T, Gerboles M. Assessment of uncertainty of benzene measurements by Radiello diffusive sampler. *Atmos. Environ.* 2008 ; 42 : 2555-68.
- [30] Goupy J. Les plans d'expériences. *Revue Modulad.* 2006.
- [31] EN 13528-2 : 2003. Qualité de l'air ambiant – Échantillonneurs par diffusion pour la détermination des concentrations des gaz et des vapeurs – Exigences et méthodes d'essai – Partie 2 : Exigences spécifiques et méthodes d'essai.
- [32] Gerboles M, Buzica D, Amantini L. Modification of the Palmes diffusion tube and semi-empirical modelling of the uptake rate for monitoring nitrogen dioxide. *Atmos. Environ.* 2005 ; 39 : 2579-92.