



## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Air intérieur – Etude 8/3

**Le naphtalène : Bibliographie des méthodes de mesure  
et d'analyse pour l'air intérieur**

Programme 2012

L. CHIAPPINI





## PREAMBULE

# Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) et la Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**



## Air intérieur

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air




### Le naphtalène : Bibliographie des méthodes de mesure et d'analyse pour l'air intérieur

Programme financé par la  
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC) et  
La Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR)

2012

L. CHIAPPINI

Ce document comporte 23 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur Unité CIME  Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME  Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA  Direction des Risques Chroniques
Visa			



## TABLE DES MATIÈRES

<b>REMARQUE PRELIMINAIRE .....</b>	<b>6</b>
<b>RESUME .....</b>	<b>7</b>
<b>LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES .....</b>	<b>9</b>
<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>2. METROLOGIE DU NAPHTALENE : GENERALITE.....</b>	<b>11</b>
<b>3. LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ACTIVES.....</b>	<b>12</b>
3.1 Les supports de prélèvement .....	12
3.1.1 Les tubes d'adsorbants .....	12
3.1.2 Les mousses PUF .....	13
3.1.3 Les résines.....	13
3.1.4 Les combinés mousse + résine.....	13
3.2 Les préleveurs .....	13
3.2.1 Les préleveurs pour tubes d'adsorbants .....	13
3.2.2 Les préleveurs pour mousses et résines.....	14
<b>4. LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT PASSIVES .....</b>	<b>15</b>
4.1 Le tube passif Radiello code 130 et son corps diffusif blanc code 120.....	15
4.2 Les badges 3M .....	15
4.3 Tubes passifs développés par Bertoni, 2001 .....	16
4.4 Méthode développée par Tao, 2006 pour l'analyse des phases gazeuse et particulaire .....	16
<b>5. LES METHODES DE TRAITEMENT ET D'EXTRACTION.....</b>	<b>16</b>
<b>6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>18</b>
<b>7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>21</b>

### REMARQUE PRELIMINAIRE

En 2011, Il avait été demandé au LCSQA, lors de la préparation des travaux 2012, de réaliser une revue bibliographique sur les niveaux de naphthalène mesurés en air extérieur et intérieur, ainsi que sur les moyens métrologiques disponibles.

Cependant ; le Haut Conseil de Santé Publique a publié<sup>1</sup> en janvier 2012 un rapport sur les valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos. Ce rapport rappelle les généralités sur les propriétés physico-chimiques du naphthalène et ses sources en air intérieur, et fait un état des lieux des concentrations qui y sont typiquement mesurées, en France et en Europe. Enfin, il fait le bilan des valeurs-guide et réglementaires existantes.

**Ainsi, le présent rapport se focalise uniquement sur les moyens métrologiques disponibles.**

---

<sup>1</sup> HCSP (2012). "Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos: Le naphthalène." Disponible en ligne sur [http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105\\_naphtaleneespaceclos.pdf](http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105_naphtaleneespaceclos.pdf). HCSP, 2012. Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos: Le naphthalène. Disponible en ligne sur [http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105\\_naphtaleneespaceclos.pdf](http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105_naphtaleneespaceclos.pdf)

## RESUME

Classé cancérogène possible (groupe 2B) par l'IARC, et cancérogène de catégorie 3 par l'Union européenne (UE), le naphtalène a été identifié comme composé d'intérêt en air intérieur et a fait, à ce titre, l'objet de l'établissement de valeurs-guide par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) en 2009 et de valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, début 2012 par le Haut Conseil de Santé Publique.

Ainsi, le HCSP recommande deux valeurs pour une exposition long terme :

- Une valeur repère de qualité d'air intérieur de  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ , immédiatement applicable et respectée dans tous les bâtiments, avec un délai des actions correctives fixé à un an.
- Une valeur d'action rapide de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$ . Les actions correctives mises en œuvre viseront à abaisser le niveau de concentration de naphtalène dans les bâtiments concernés jusqu'à une concentration inférieure à  $10 \mu\text{g m}^{-3}$ . Le délai de mise en œuvre de ces actions correctives ne devrait pas excéder trois mois.

Le HCSP rappelle également que le naphtalène doit faire l'objet d'une surveillance, non seulement en raison de ses effets sanitaires, mais également en tant qu'indicateur de l'impact de sources de pollutions importantes de l'air intérieur que sont les processus de combustion, la contamination des sols...

Afin de mener à bien cette surveillance, il est indispensable de se doter de moyens métrologiques adaptés aux niveaux de concentration rencontrée, aux contraintes des environnements clos, mais également à la surveillance au regard des valeurs repère long terme.

Il n'existe pas de méthodes spécifiques au naphtalène. Du fait de ses propriétés physico-chimiques, deux types de méthodes sont éventuellement applicables à l'évaluation de ses concentrations dans l'air:

- Les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des COV impliquant l'utilisation de tubes d'adsorbants,
- Les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des HAP en phase gazeuse impliquant l'utilisation de résines ou de mousses.

A ce jour, seules des valeurs de gestion pour une exposition long terme ont été publiées par le HCSP, supposant ainsi des méthodes de prélèvement de longue durée. Dans ce contexte, les méthodes par diffusion représentent un bon compromis compte tenu du faible encombrement qu'elles impliquent et l'absence de nuisances sonores pour la surveillance du naphtalène en air intérieur.

Plusieurs tubes passifs, commerciaux ou mis au point par des laboratoires, sont disponibles. Cependant, ils ont été relativement peu éprouvés pour la mesure du naphtalène en air intérieur (très peu de données sont disponibles) et aucune validation de ces supports de prélèvement n'a été réalisée dans cette optique.

L'ensemble des tubes passifs répertoriés dans le cadre de cette étude bibliographique est destiné à une désorption chimique par solvant. Aucun n'a été dimensionné pour une désorption thermique, offrant des limites de détection plus basses que la désorption chimique. Il serait intéressant de tester la faisabilité de mise en œuvre de ce genre de tube pour la mesure du naphtalène.

Ainsi, dans une perspective de surveillance du naphthalène en air intérieur et dans le cadre de la rédaction de protocoles à cette fin, il semble indispensable de prévoir des campagnes d'intercomparaison des méthodes existantes afin d'en évaluer l'incertitude de mesure et la pertinence de leur mise en œuvre dans le cadre d'une surveillance en air intérieur.



## **LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES**

ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire

BPE : trans-1.2-bis(4-pyridyl)ethylene

COV : Composés Organiques Volatils

CENT : : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine

FSM : Fondazione Salvatore Maugeri

GC/MS: Chromatographie gazeuse / Spectrométrie de masse

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HCSP: Haut Conseil de Santé Publique

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

HS-SPME: Head Space – Solid Phase Micro Extraction

IARC : International Agency for Research on Cancer

INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

MAD: Microwave-assisted thermal desorption

SPME : microextraction en phase solide

VGAI: Valeurs Guide Air Intérieur



## 1. INTRODUCTION

Plus petit des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), le naphthalène, de formule C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, est classé cancérogène possible (groupe 2B) par l'IARC, et cancérogène de catégorie 3 par l'Union européenne (UE). Il a été très largement utilisé dans l'industrie pour la confection d'antimites, de désodorisants, d'agents de traitement des sols. Mais son utilisation comme biocide est interdite depuis juillet 2009. Il est cependant présent dans le pétrole et les résidus de raffinerie, et est utilisé comme intermédiaire de synthèse des phtalates, des plastifiants, des résines, des teintures.... Il est formé par de nombreux processus de combustion, anthropiques ou naturels, tels les feux de biomasse, le trafic...(INERIS, 2011).

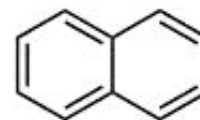


Figure 1 : Structure du Naphthalène

Du fait de l'occurrence de ses sources en air intérieur (combustion, pollution des sols, tabagisme,...), il a été identifié comme composé à surveiller et a fait à ce titre l'objet de l'établissement de valeurs-guide par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) en 2009 et de valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos, début 2012 par le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP, 2012).

Ainsi, le HCSP recommande deux valeurs pour une exposition long terme :

- Une valeur repère de qualité d'air intérieur de 10 µg m<sup>-3</sup>, immédiatement applicable et respectée dans tous les bâtiments, avec un délai des actions correctives fixé à un an.
- Une valeur d'action rapide de 50 µg m<sup>-3</sup>. Les actions correctives mises en œuvre viseront à abaisser le niveau de concentration de naphthalène dans les bâtiments concernés jusqu'à une concentration inférieure à 10 µg m<sup>-3</sup>. Le délai de mise en œuvre de ces actions correctives ne devrait pas excéder trois mois

Cependant, le naphthalène est peu mesuré et il existe peu de données à l'échelle nationale relatives à ce composé. Jia, 2011 dans leur revue sur les niveaux de naphthalène en air extérieur et intérieur rapportent des concentrations moyennes comprises entre 0,02 et 0,3 µg m<sup>-3</sup> et 0,18 et 1,7 µg m<sup>-3</sup> respectivement. Ils rapportent également des maximums mesurés de l'ordre de la centaine de microgrammes par mètre cube, valeur largement supérieures aux valeurs repère.

Dans ce contexte de préparation de la mise en place de la surveillance du naphthalène en air intérieur, cette étude se propose de faire l'état des lieux des techniques disponibles pour son prélèvement et son analyse.

## 2. METROLOGIE DU NAPHTALENE : GENERALITE

Le Naphthalène est un solide cristallin de couleur blanche qui se volatilise très facilement à température ambiante.

Il est ainsi le HAP le plus volatil, présent essentiellement en phase gazeuse.

Il n'existe pas de méthodes de prélèvement spécifiques au naphthalène mais, étant un composé volatil, les méthodes d'analyse et de prélèvement des composés organiques volatils (COV) peuvent être appliquées pour sa quantification.

Deux types de méthodes sont éventuellement applicables à l'étude de ce composé:

- Les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des COV impliquant l'utilisation de tubes d'adsorbants.
- Les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des HAP en phase gazeuse impliquant l'utilisation de résines ou de mousses.

Une seule norme concernant l'étude des HAP (ISO 12884:2000, 2000) est applicable au prélèvement et à l'analyse du naphthalène en phase gazeuse.

Cette norme porte sur la détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totaux (phases gazeuse et particulaire) – « Prélèvement sur filtres à sorption et analyses par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse en air ambiant ».

Les deux phases, gazeuse et particulaire, sont prélevées à l'aide d'un appareil haut débit. La phase gazeuse est retenue sur les mousses en polyuréthane ou sur de la résine XAD2, la phase particulaire sur filtres.

L'ensemble support de prélèvement particules et gaz est extrait au soxhlet avec du diéthyléther à 10% dans de l'hexane dans le cas des PUF, du dichlorométhane dans le cas de la résine XAD 2. L'analyse est réalisée par GC/MS.

Cette norme, concernant la quantification des HAP totaux, dans les deux phases, peut s'appliquer uniquement à l'analyse du naphthalène en phase gazeuse.

Notons que le préleveur haut débit n'est pas adapté à une utilisation en air intérieur.

Pour la mesure du naphthalène en air intérieur, l'utilisation de préleveurs bas débit est préférable pour des études en milieux clos. Afin de se doter de moyens de mesures encore plus conformes aux exigences d'études en air intérieur et de ce fait minimiser les nuisances sonores et l'encombrement, des techniques passives sont également employées.

Les différentes techniques de prélèvement adaptées à la mesure du naphthalène sont présentées avec les méthodes de traitement et d'extraction, et les méthodes d'analyse associées.

### **3. LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT ACTIVES**

#### **3.1 LES SUPPORTS DE PRELEVEMENT**

##### **3.1.1 LES TUBES D'ADSORBANTS**

Toutes les méthodes de prélèvement actif sur tube sont basées sur de la thermodésorption suivie par une analyse par GC/MS. Sont présentés ci-dessous les différents adsorbants ainsi que les limites de détection associées identifiées dans la littérature.

Ward, 2009 ont réalisé dans des maisons d'étudiants des prélèvements de COV sur des cartouches de carbotrap 300 à un débit de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  pendant 12 heures.

Zhu, 2005 ont également mis en œuvre des tubes d'adsorbant pour l'étude de COVs dans 75 maisons au Canada. Kim, 2001 ont utilisé du Tenax GR, Kostianen, 1995; Edwards, 2001; Jantunen, 2004 du Tenax TA. Brown, 2002 ont mis en œuvre des mélanges d'adsorbants. Les limites de détection pour cette technique de prélèvement actif sur tube sont comprises entre 0,003 ng m<sup>-3</sup> et 90 ng m<sup>-3</sup> selon les débits et les temps de prélèvements. Toutes ces limites de détection sont adaptées à la surveillance des valeurs repère du HCSP.

### **3.1.2 LES MOUSSES PUF**

Le prélèvement sur mousse en polyuréthane représente la méthode la plus utilisée pour l'étude des HAPs gazeux (Menichini, 2007) et est, par conséquent, également utilisée pour le prélèvement du naphthalène (Van Winkle, 2001). Ces mousses sont extraites au soxlet avec du diéthyléther à 10% dans de l'hexane, comme cela a été mentionné au paragraphe 2. Leur emploi permet des limites de détection de l'ordre de 0,001 ng m<sup>-3</sup>, adaptées à la surveillance des valeurs repère du HCSP.

### **3.1.3 LES RÉSINES**

Elles sont également largement employées. Ainsi, Wilson, 2003 les ont mises en œuvre pour étudier les concentrations en HAP auxquelles étaient exposés les enfants de neuf écoles aux Etats-Unis. Une extraction au soxhlet avec du DCM, suivie d'une analyse par GC/MS, offre des limites de détection de 0,01 ng m<sup>-3</sup>. Chuang, 1999 les ont employées pour étudier l'exposition aux HAP d'enfants dans des foyers à bas revenus, Sanderson, 2004 dans 18 résidences au Canada.

De même que pour les mousses, l'emploi des résines offre des limites de détection de l'ordre de 0,1 ng m<sup>-3</sup>, adaptées à la surveillance des valeurs repère du HCSP.

### **3.1.4 LES COMBINÉS MOUSSE + RÉSINE**

Parfois, des prélèvements sont réalisés en combinant les deux types de support comme c'est le cas dans les travaux de Van Winkle et al., 2001 qui ont mis en œuvre une résine XAD2 «encadrée» par deux mousses PUF. Les limites de détection sont du même ordre de grandeur que pour les mousses ou les filtres seuls.

## **3.2 LES PRÉLEVEURS**

### **3.2.1 LES PRÉLEVEURS POUR TUBES D'ADSORBANTS**

Pour mener à bien des prélèvements sur tube, tout système de pompage commercial peut être adapté. Certaines pompes sont néanmoins peu bruyantes, peu encombrantes et mieux adaptées à des études d'exposition (prélèvements sur la personne). C'est le cas, par exemple, des pompes série 222 commercialisées par SKC ou des Gillian LFS 113 présentées ci-après.



Figure 2 : Exemple de pompe de prélèvement sur tube d'adsorbant, modèle SKC à gauche, Gillian à droite.

### 3.2.2 LES PRÉLEVEURS POUR MOUSSES ET RÉSINES

En ce qui concerne les mousses et résines, que ce soit pour l'air intérieur ou l'air ambiant, les appareils sont en général dimensionnés pour le prélèvement simultané des deux phases, gazeuse et particulaire. Nous nous focalisons ici sur les préleveurs portables adaptés à l'air intérieur.

Il en existe plusieurs modèles, tous basés sur le même principe et tous plus ou moins semblables. Quelques uns sont présentés ci-dessous :

- Le Model AirChek HV30 pump (SKC) utilisé par Li, 2005 pour évaluer l'exposition en air intérieur des logements à Boston en réalisant des prélèvements à un débit de  $10 \text{ mL min}^{-1}$  pendant 48h.
- Le Bravo R-special muffled version Tecora, utilisé par Menichini et al., 2007 pour mesurer les HAP en air intérieur d'habitations et de bureaux.
- Le préleveur Easy Plus de Zambelli a quant à lui été utilisé par Orecchio, 2011 pour étudier la partition gaz/particules des HAP émis par la combustion de bougies.



Figure 3 : Systèmes de prélèvement de résines et mousses (à gauche, système SKC, au centre Système TECORA, à droite, système Zambelli).

Ces préleveurs permettent de travailler à des débits plus faibles que les préleveurs haut débit, mais sont plus adaptés à des prélèvements en air intérieur, en raison du faible encombrement qu'ils génèrent et du niveau sonore réduit.

#### **4. LES TECHNIQUES DE PRELEVEMENT PASSIVES**

Les techniques passives présentent deux avantages par rapport aux techniques actives pour les études en air intérieur :

- La possibilité de réaliser des prélèvements sur de longues périodes (plusieurs jours, voire plusieurs semaines) et par conséquent plus représentatifs de l'exposition chronique des populations.
- Un encombrement minimum pour des prélèvements autonomes (sans alimentation électriques) et silencieux.

Bien que beaucoup plus pratiques, ces techniques, plus sensibles aux conditions environnementales, présentent cependant des incertitudes plus élevées que les techniques actives.

##### **4.1 LE TUBE PASSIF RADIELLO CODE 130 ET SON CORPS DIFFUSIF BLANC CODE 120**

Le tube passif Radiello fabriqué par la Fondazione Salvatore Maugeri (FSM) se base sur un prélèvement par diffusion radiale des polluants sur toute la surface du corps diffusif dans lequel la cartouche d'adsorbant est introduite.

La cartouche code 130 est un tube filet acier inoxydable de 5,8 mm de diamètre à la maille 100 mesh, rempli avec  $530 \pm 30$  mg de charbon actif 35-50 mesh. Les composés organiques volatiles sont piégés par adsorption, sont désorbés par disulfure de carbone et sont analysés par la chromatographie gazeuse capillaire détecteur FID ou SM.

La vitesse de diffusion du naphthalène ( $25 \text{ mL min}^{-1}$ ) (ou débit de prélèvement) est donnée par la FSM pour des temps d'exposition de 8 heures à 7 jours. Pour une semaine d'exposition, le fabricant annonce une limite de détection de  $100 \text{ ng m}^{-3}$ .

Il est important de noter que cette valeur de débit est dépendante de la nature du composé et de l'adsorbant, la concentration et le temps d'échantillonnage, les conditions environnementales (température ambiante lors du prélèvement, vitesse de vent...).

Pegas, 2011 les ont mis en œuvre pour mesurer les niveaux de COVs dans des écoles au Portugal.



*Figure 4 : Cartouche Radiello code 130, corps diffusif blanc code 120 et support de prélèvement*

##### **4.2 LES BADGES 3M**

Ces badges commerciaux, basés sur un système de diffusion sur du charbon, sont en général utilisés pour l'évaluation de l'exposition en atmosphère de travail. Ils ont néanmoins été employés pour des mesures en air ambiant (Miller, 2009) et en air intérieur (Schlink,



*Figure 5 : Photographie d'un badge 3M 3500*

2004; Miller et al., 2009). Les limites de détection ne sont pas précisées, mais Miller et al., 2009 et Schlink et al., 2004 mesurent avec ce support des niveaux en air intérieur aussi faibles que  $100 \text{ ng m}^{-3}$ .

### 4.3 TUBES PASSIFS DÉVELOPPÉS PAR BERTONI, 2001

Bertoni et al., 2001 ont mis au point un système de prélèvement passif à diffusion axial sur du charbon actif, le Carbopack B pour la mesure des HAP, du naphthalène au chrysène. Les débits de diffusion pour le naphthalène ont été évalués à  $18 \text{ mL min}^{-1}$  par comparaison avec une méthode active. Cependant, la publication ne précise ni les temps d'exposition, ni les limites de détection de la méthode.

### 4.4 MÉTHODE DÉVELOPPÉE PAR TAO, 2006 POUR L'ANALYSE DES PHASES GAZEUSE ET PARTICULAIRE

Une méthode de prélèvement passif de la phase gazeuse sur PUF et de la phase particulaire sur filtres a été mise au point par Tao et al., 2006. Les auteurs ont validé la méthode par comparaison avec des prélèvements actifs pour des expositions de 86 jours. Notons que ce temps d'exposition semble long en particulier pour garantir la stabilité des débits qui n'ont pas été testés sur des temps d'exposition plus courts, et des composés prélevés qui peuvent réagir sur l'adsorbant par oxydation, photodégradation....

## 5. LES METHODES DE TRAITEMENT ET D'EXTRACTION

Pour l'extraction des tubes, qu'ils soient actifs ou passifs, deux méthodes sont possibles : la thermodésorption et la désorption chimique par solvant, selon la nature des tubes. La thermodésorption offre des limites de détection plus basse dans la mesure où la totalité ou la quasi-totalité de l'échantillon est analysée.

En ce qui concerne l'extraction des mousses et résines, outre la technique au soxhlet déjà mentionnée et la plus répandue (Barro, 2009), d'autres méthodes sont possibles.

Ainsi, l'extraction simplement aux ultrasons est employée par Sanderson et al., 2004.

Une technique d'extraction par micro-ondes a été mise au point par Wei et al., 2007. Le principe en est présenté sur la figure ci-dessous.

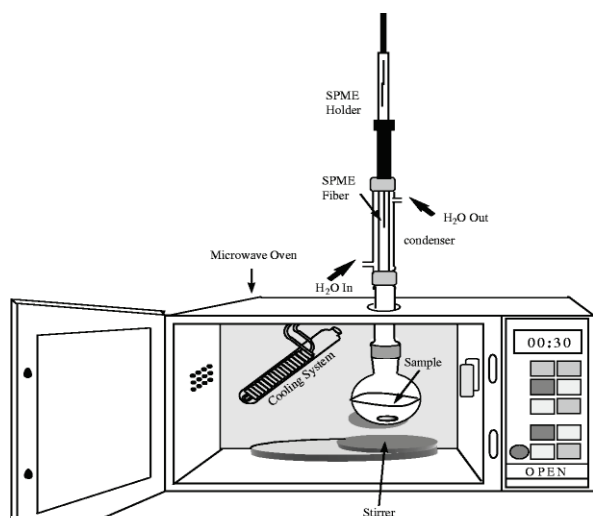


Figure 6 : Schéma du système de MAD/HS-SMPE d'après (Wei, 2007)

Cette technique permet l'extraction des résines assistée par micro-ondes (Microwave-assisted thermal desorption, MAD), l'évaporation des HAPs dans l'espace de tête (Headspace) et adsorption sur des fibres de microextraction en phase solide (solid-phase microextraction, SPME), thermodésorbée directement dans l'injecteur du GC pour analyse en spectrométrie de masse.



L'extraction par liquide pressurisée, nécessitant l'emploi d'un Accelerated Solvent Extractor (ASE), est basée sur l'emploi de solvants classiques, mais dans des conditions de température élevée et de pression, afin d'augmenter l'efficacité du processus d'extraction par rapport aux techniques plus classiques par Soxhlet ou ultrasons. Cette technique permet de réduire les temps d'extraction, ainsi que la quantité de solvant utilisée.

Elle est communément employée pour l'extraction des mousses, résines, mais également des filtres (Ravindra, 2006).

## 6. CONCLUSIONS

Le tableau ci-dessous résume les différentes méthodes de prélèvement, d'extraction et d'analyse recensées dans ce rapport.

Tableau 1 : Méthodes de prélèvement et d'analyse recensées dans la littérature pour la mesure du Naphtalène. NR : Non Renseigné

Prélèvement	Support	Pompage	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Référence
Tube actif	Multiadsorbant : Tenax TA + Amborsorb XE 340 + charbon actif		100–200 mL min <sup>-1</sup> / 30–50 min	Thermodésorption	GC/MS	NR	Brown, 2002
Tube actif	Tenax TA			Thermodésorption	GC/MS	90 ng m <sup>-3</sup>	Edwards et al., 2001, Jurvelin, 2001, Kostianen, 1995, Jantunen et al., 2004
Tube actif	Tenax GR	NR	40 mL min <sup>-1</sup> /100min	Thermodésorption	GC/MS	0,01 ng m <sup>-3</sup>	Zhu et al., 2005
Tube actif	Carbotrap 300	Bas débit 222 Series, SKC	100 mL min <sup>-1</sup> 12h	Thermodésorption	GC/MS	0,003 ng m <sup>-3</sup>	Ward et al., 2009
Tube à diffusion	Radiello code 130		25 mL min <sup>-1</sup> 8heures-7jours	Désorption au solvant (CS <sub>2</sub> )	GC/FID ou MS	100 ng m <sup>-3</sup> pour 7 jours	Pegas et al., 2011
Tube à diffusion	Tenax GR + Carbosieve SIII equipped with a 0.102 cm diameter orifice		~0,1 mL min <sup>-1</sup>	Thermodésorption	GC/MS	NR	Batterman, 2002; Jia, 2008
Tube à diffusion	Carbopack C		18 mL min <sup>-1</sup> temps d'exposition non précisé	Desorption au solvant (toluène)	GC/MS	NR	Bertoni et al., 2001
Tube à diffusion	Badge 3M		24.6 mL min <sup>-1</sup> 8heures	Désorption au solvant (CS <sub>2</sub> )	GC/MS	NR mais concentrations mesurées de l'ordre de 100 ng m <sup>-3</sup>	Miller et al., 2009, Schlink et al., 2004, Heroux, 2008
Passif	Mousse PUF		0.10 ± 0.014 m <sup>3</sup> /jour 86 jours	Soxhlet n-hexane et cyclohexane	GC/MS	NR	Tao et al., 2006
Mousse +	ORBO-1000 cartridge	Bas débit	10L min <sup>-1</sup>	Injection haut	GC/MS	0,003 -0,1 ng m <sup>-3</sup>	Norlock, 2002

Prélèvement	Support	Pompage	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Référence
Résine	(Supelco, Bellefonte, PA)	Model AirChek HV30 (SKC)	48h	volume, température de vaporisation programmable (PTV)			Li et al., 2005
Mousse + Résine	XAD2 + PUF	Bas débit	25 mL min <sup>-1</sup> , 24h		GC/MS	0,1 ng m <sup>-3</sup>	Van Winkle et al., 2001
Résine	XAD-2	Haut débit	4 – 20 L min <sup>-1</sup> 24-48 h	Extraction soxhlet DCM	GC/MS	0,1 – 30 ng m <sup>-3</sup>	Wilson et al., 2003, Chuang et al., 1999, Sanderson et al., 2004
Mousse	PUF	Echantillonneur portable Bravo R-special muffled version Tecora,	25 L min <sup>-1</sup> 24 h	Extraction soxhlet avec du diéthyléter à 10% dans de l'hexane	GC/MS	0,1 ng m <sup>-3</sup>	Menichini et al., 2007

Cette revue de l'état de l'art a montré qu'il n'existe pas de méthodes spécifiques au naphthalène. Néanmoins, du fait de ses propriétés physico-chimiques, deux types de méthodes sont éventuellement applicables à l'évaluation de ses concentrations dans l'air :

- les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des COV impliquant l'utilisation de tubes d'adsorbants,
- les méthodes de prélèvement utilisées pour l'étude des HAP en phase gazeuse impliquant l'utilisation de résines ou de mousses.

A ce jour, seules des valeurs de gestion long terme ont été publiées par le HCSP. Ce sont, par conséquent, les méthodes par diffusion sur tube qui semblent à ce jour le plus appropriées à la surveillance du naphthalène en air intérieur, compte tenu des durées de prélèvement proposées.

Plusieurs tubes, commerciaux ou mis au point par des laboratoires, sont disponibles. Cependant, ils ont été relativement peu éprouvés pour la mesure du naphthalène en air intérieur (très peu de données sont disponibles) et aucune validation de ces supports de prélèvement n'a été réalisée dans cette optique. Pour la plupart, les limites de détection ne sont pas disponibles.

Il est d'ailleurs intéressant de noter que tous les tubes passifs répertoriés ici sont destinés à une désorption chimique par solvant. Aucun n'a été dimensionné pour une désorption thermique, offrant des limites de détection plus basses que la désorption chimique. Il serait intéressant de tester la faisabilité de mise en œuvre de ce genre de tube pour mesure du naphthalène.

Ainsi, dans une perspective de surveillance du naphthalène en air intérieur et dans le cadre de la rédaction de protocoles à cette fin, il semble indispensable de prévoir des campagnes d'intercomparaison des méthodes existantes, afin d'en évaluer l'incertitude de mesure et la pertinence de leur mise en œuvre au regard des valeurs repère publiées par le HCSP.

## **7. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Barro, R., J. Regueiro, M. a. Llompарт and C. Garcia-Jares (2009). "Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls." Journal of Chromatography A **1216**(3): 540-566.
- Batterman, S., T. Metts, P. Kalliokoski and E. Barnett (2002). "Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility." Journal of Environmental Monitoring **4**(3): 361-370.
- Bertoni, G., Tappa and Cecinato (2001). "Environmental Monitoring of Semi-Volatile Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Means of Diffusive Sampling Devices and GC-MS Analysis." Chromatographia **53**: S-312 S-316.
- Brown, S. K. (2002). "Volatile Organic Pollutants in New and Established Buildings in Melbourne, Australia." Indoor Air **12**(1): 55-63.
- Chuang, J. C., P. J. Callahan, C. W. Lyu and N. K. Wilson (1999). "Polycyclic aromatic hydrocarbon exposures of children in low-income families." Journal of exposure analysis and environmental epidemiology **9**(2): 85-98.
- Edwards, R. D., J. Jurvelin, K. Saarela and M. Jantunen (2001). "VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland." Atmospheric Environment **35**(27): 4531-4543.
- HCSP (2012). "Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos: Le naphthalène." Disponible en ligne sur [http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105\\_naphtaleneespaceclos.pdf](http://www.hcsp.fr/docspdf/avisrapports/hcspr20120105_naphtaleneespaceclos.pdf).
- Heroux, M.-A. v., D. Gauvin, N. L. Gilbert, M. Guay, G. v. Dupuis, M. Legris and B. t. L'Arvesque (2008). Housing Characteristics and Indoor Concentrations of Selected Volatile Organic Compounds (VOCs) in Quebec City, Canada. **17**: 128-137.
- INERIS (2011). "Données technico-économiques sur les substances chimiques en France:Naphtalène." Disponible sur <http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/N>.
- ISO 12884:2000 (2000). "Air ambiant - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques totales (phase gazeuse et particulaire) - Prélèvement sur filtres à sorption et analyses par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie en masse " 13.040.20
- Jantunen, M., K. Katsouyanni, H. Knopple, N. Kunzli, E. Lebret, M. Maroni, K. Saarela, R. Sram and D. Zmirou (2004). "Air Pollution Exposure in European Cities: the Expolis Study " EU contracts ENV4-CT96-0202 (five centres) and ERB IC20-CT96-0061 (Prague).
- Jia, C. and S. Batterman (2011). "A critical review of Naphtalene sources and exposures relevant to indoor and outdoor air." International journal of environmental research and public health **7**: 2903-2939.
- Jia, C., S. Batterman and C. Godwin (2008). "VOCs in industrial, urban and suburban neighborhoods, Part 1: Indoor and outdoor concentrations, variation, and risk drivers." Atmospheric Environment **42**(9): 2083-2100.
- Jurvelin, J., R. Edwards, K. Saarela, J. Laine-Ylijoki, M. De Bortoli, L. Oglesby, K. Schlapfer, L. Georgoulis, E. Tischerova, O. Hanninen and M. Jantunen (2001). "Evaluation of VOC measurements in the EXPOLIS study." Journal of Environmental Monitoring **3**(1): 159-165.

- Kim, Y. M., S. Harrad and R. M. Harrison (2001). "Concentrations and Sources of VOCs in Urban Domestic and Public Microenvironments." Environmental Science & Technology **35**(6): 997-1004.
- Kostiainen, R. (1995). "Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses." Atmospheric Environment **29**(6): 693-702.
- Li, A., T. M. Schoonover, Q. Zou, F. Norlock, L. M. Conroy, P. A. Scheff and R. A. Wadden (2005). "Polycyclic aromatic hydrocarbons in residential air of ten Chicago area homes: Concentrations and influencing factors." Atmospheric Environment **39**(19): 3491-3501.
- Menichini, E., N. Iacovella, F. Monfredini and L. Turrio-Baldassarri (2007). "Relationships between indoor and outdoor air pollution by carcinogenic PAHs and PCBs." Atmospheric Environment **41**(40): 9518-9529.
- Miller, L., X. Xu and I. Luginaah (2009). "Spatial Variability of Volatile Organic Compound Concentrations in Sarnia, Ontario, Canada." Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A **72**(9): 610-624.
- Norlock, F. M., J.-K. Jang, Q. Zou, T. M. Schoonover and A. Li (2002). "Large-Volume Injection PTV-GC-MS Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Air and Sediment Samples." Journal of the Air & Waste Management Association **52**(1): 19-26.
- Orecchio, S. (2011). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor emission from decorative candles." Atmospheric Environment **45**(10): 1888-1895.
- Pegas, P. N., C. A. Alves, M. G. Evtyugina, T. Nunes, M. Cerqueira, M. Franchi, C. A. Pio, S. M. Almeida, S. C. Verde and M. C. Freitas (2011). "Seasonal evaluation of outdoor/indoor air quality in primary schools in Lisbon." Journal of Environmental Monitoring **13**(3): 657-667.
- Ravindra, K., L. s. Bencs, E. Wauters, J. de Hoog, F. Deutsch, E. Roekens, N. Bleux, P. Berghmans and R. Van Grieken (2006). "Seasonal and site-specific variation in vapour and aerosol phase PAHs over Flanders (Belgium) and their relation with anthropogenic activities." Atmospheric Environment **40**(4): 771-785.
- Sanderson, E. G. and J. P. Farant (2004). "Indoor and Outdoor Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Residences Surrounding a SÅ¶nderberg Aluminum Smelter in Canada." Environmental Science & Technology **38**(20): 5350-5356.
- Schlink, U., M. Rehwagen, M. Damm, M. Richter, M. Borte and O. Herbarth (2004). "Seasonal cycle of indoor-VOCs: comparison of apartments and cities." Atmospheric Environment **38**(8): 1181-1190.
- Tao, S., Y. Liu, W. Xu, C. Lang, S. Liu, H. Dou and W. Liu (2006). "Calibration of a Passive Sampler for Both Gaseous and Particulate Phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons." Environmental Science & Technology **41**(2): 568-573.
- Van Winkle, M. R. and P. A. Scheff (2001). "Volatile Organic Compounds, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Elements in the Air of Ten Urban Homes." Indoor Air **11**(1): 49-64.
- Ward, T. J., H. Underberg, D. Jones, R. F. Hamilton Jr. and E. Adams (2009). "Indoor/ambient residential air toxics results in rural western Montana  
" Environmental Monitoring and Assessment **153**: 119-126.
- Wei, M. C., W. T. Chang and J. F. Jen (2007). "Monitoring of PAHs in air by collection on XAD-2 adsorbent then microwave-assisted thermal desorption coupled with headspace solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection." Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**: 999-1005.

- Wilson, N. K., J. C. Chuang, C. Lyu, R. Menton and M. K. Morgan (2003). "Aggregate exposures of nine preschool children to persistent organic pollutants at day care and at home." J Expo Anal Environ Epidemiol **13**(3): 187-202.
- Zhu, J., R. Newhook, L. Marro and C. C. Chan (2005). "Selected Volatile Organic Compounds in Residential Air in the City of Ottawa, Canada." Environmental Science & Technology **39**(11): 3964-3971.