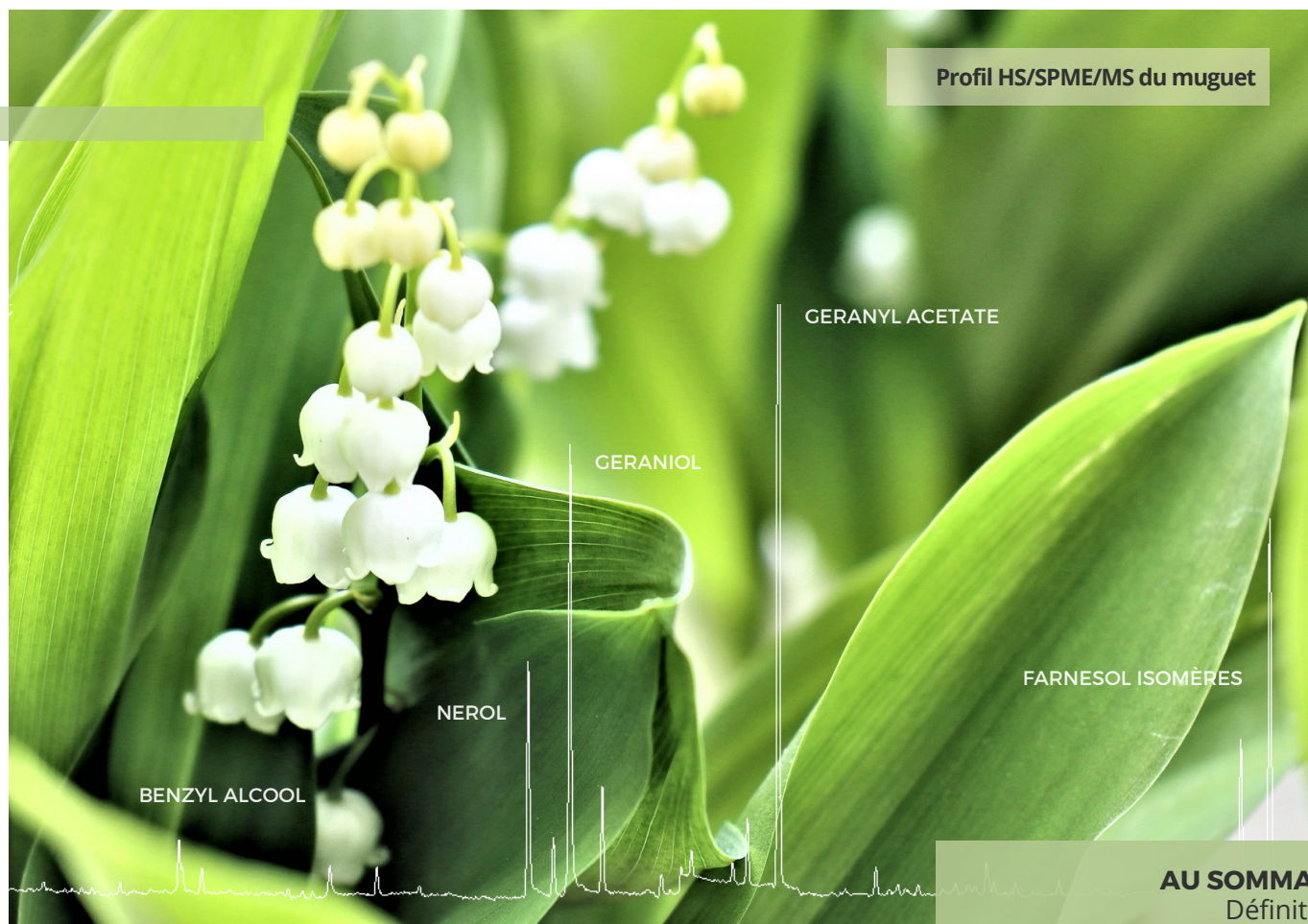


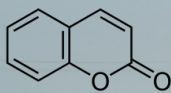
LES COV, COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS : COMMENT LES CAPTURER ET LES ANALYSER ?



AU SOMMAIRE

Définitions
Les méthodes de capture
Identification & quantification
En conclusion...

Les composés organiques volatils (COV) sont souvent cités comme supports des interactions entre les organismes vivants. Leur grande diversité et leurs faibles concentrations dans l'air nécessitent de les définir et de décrire brièvement les moyens mis en œuvre pour les étudier.



La coumarine, l'odeur du foin coupé

DÉFINITIONS DE COV ET ÉVALUATION DE LA VOLATILITÉ

En fonction des secteurs d'application concernés (pollution de l'atmosphère ou de l'air des habitations ou des lieux de travail, solvants industriels, pesticides, interactions entre êtres vivants, ...), les textes officiels donnent différentes définitions des COV, en s'appuyant sur certaines de leurs propriétés physico chimiques.

Définition par la température d'ébullition

30.4.2004

FR

Journal officiel de l'Union européenne

L 143/87

DIRECTIVE 2004/42/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL

du 21 avril 2004

relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive 1999/13/CE

Selon la Directive européenne 2004/42/CE¹ sur la limitation de l'émission de COV par les solvants : "composé organique volatil (COV)", tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C.

Aux USA, l'EPA (Environmental Protection Agency, 2014) donne quant à elle deux définitions différentes² selon qu'il s'agisse de composés présents dans l'air extérieur ou dans l'air intérieur (maisons, usines, ...)

TEXTES OFFICIELS	DÉFINITION	REMARQUES
2004/42/CE	Composé organique volatil (COV)" désigne tout composé organique ayant un point d'ébullition initial inférieur ou égal à 250°C mesuré à une pression standard de 101,3 kPa	Composés organiques T ébullition < 250°C sous 1 atm
EPA - air extérieur 2014	Le terme « Composés organiques volatils (COV) » désigne tout composé du carbone, à l'exclusion du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'acide carbonique, des carbures ou carbonates métalliques et du carbonate d'ammonium, qui participe aux réactions photochimiques atmosphériques, à l'exception de ceux désignés par l'EPA comme ayant une réactivité photochimique négligeable.	Composés carbonés avec des exceptions Notion de photo-réactivité
EPA - air intérieur 2014	Les composés organiques volatils ou COV sont des composés chimiques organiques dont la composition leur permet de s'évaporer dans des conditions atmosphériques normales de température et de pression	Composés organiques Evaporation possible dans des conditions normales



En 1987, l'OMS (en anglais : WHO) a classifié les COV en 3 catégories selon leur volatilité estimée à partir de leur température d'ébullition³ :

Classification of Inorganic Organic Pollutants (adapted from WHO³)

Description	Abbreviation	Boiling Point Range (°C)	Example Compounds
Very volatile (gaseous) organic compounds	VOC	<0 to 50-100	Propane, butane, methyl chloride
Volatile organic compounds	VOC	50-100 to 240-260	Formaldehyde, d-Limonene, toluene, acetone, ethanol (ethyl alcohol) 2-propanol (isopropyl alcohol), hexanal
Semi volatile organic compounds	SVOC	240-260 to 380-400	Pesticides (DDT, chlordane, plasticizers (phthalates), fire retardants (PCBs, PBB))

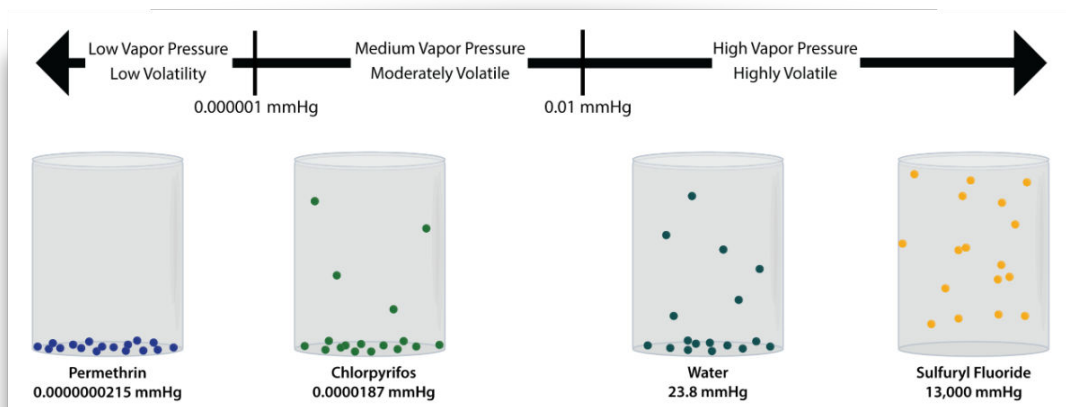
<https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds#8>

Définition par la tension de vapeur des composés

De façon simplifiée, la tension de vapeur correspond à la pression qu'il faut exercer à la surface du liquide pour l'empêcher de se volatiliser. Donc, plus la tension de vapeur d'un composé est forte, plus ce composé a de facilité à se volatiliser.

Selon la directive n° 2010/75/CE, la définition de COV est basée sur la pression de vapeur (supérieure à 0,01 kPa à 293,15° K)⁴ soit 0,075 mmHg (mm de Mercure) à 20°C.

Voir l'exemple ci-dessous⁵ de classification de substances actives utilisées en protection des cultures :



<http://npic.orst.edu/factsheets/vaporpressure.html>

Crédit Photo : National Pesticide Information Center

Il paraît plus facile et riche d'informations d'utiliser la tension de vapeur pour comparer la volatilité de 2 composés à la température « normale » plutôt que leur température d'ébullition qui n'est quasiment jamais atteinte dans les conditions normales.

Rappelons que 760 mmHg correspondent à la pression atmosphérique « normale » c'est-à-dire à 25°C et au niveau de la mer.

Définition par les indices de rétention

Les tensions de vapeur n'étant pas toujours disponibles dans la littérature ni simples à mesurer, il est commode, pour évaluer la volatilité des composés organiques, d'utiliser les indices de rétention (ou indices de Kovats⁶) calculés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne apolaire : plus cette valeur est élevée, moins le composé considéré est volatil.

Le tableau ci-dessous donne quelques exemples de molécules volatiles fréquemment analysées au laboratoire d'analyse de l'iteipmai (MMr = masse moléculaire relative ; Teb°C = température d'ébullition sous 1 atmosphère ; Pvsat mmHg = Pression de vapeur saturante en mm de Mercure à 20°C ; IKDB5 = indice de rétention sur colonne apolaire de type DB5™).

MOLÉCULES	MMr	Teb°C	Pvsat mmHg	Formule brute	classe	IK DB5
DiMeSulfur	62	37	443,9	C ₂ H ₆ S	naturel	520
DiEtEther	74	34,6	462,7	C ₄ H ₁₀ O	solvant	500
ethyl acetate	88	77,1	82,5	C ₄ H ₈ O ₂	solvant	615
Dichlorométhane	88.93	39,6	429,5	CH ₂ Cl ₂	solvant	530
a-pinene	136	156	5,1	C ₁₀ H ₁₆	naturel	930
b-pinene	136	166	3,7	C ₁₀ H ₁₆	naturel	978
Me salicylate	136	220	0,1666	C ₈ H ₈ O ₂	naturel	1192
salicylic acid	138	211	0,0009	C ₇ H ₆ O ₃	naturel	1300
coumarine	146	301,7	0,00434	C ₉ H ₆ O ₂	naturel	1434
carvone	150	231	0,1255	C ₁₀ H ₁₄ O	naturel	1243
carvacrol	150	236,8	0,04963	C ₁₀ H ₁₄ O	naturel	1305
camphre	152	209	0,2607	C ₁₀ H ₁₆ O	naturel	1130
cineol	154	172	1,9	C ₁₀ H ₁₈ O	naturel	1027
a-terpineol	154	219	0,1679	C ₁₀ H ₁₈ O	naturel	1185
bornyl acetate	196	227,6	0,2695	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	naturel	1289
ac palmitique	256	351	0,00013	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	acide gras	1965

Remarques :

Certains métaux lourds et toxiques ont tendance à se sublimer comme le mercure qui a une tension de vapeur de : 2.10⁻³ mm Hg à 25 °C.

Notons que certains composés organiques n'existent qu'à l'état gazeux, par exemple l'éthylène, hormone végétale liée à la maturation des fruits ou à la chute des feuilles.

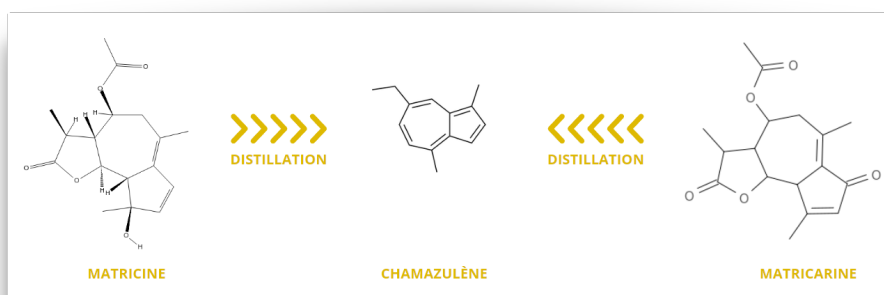
L'analyse des COV peut se décomposer en 3 étapes principales qui peuvent parfois être simultanées :

- La capture des COV qui peut être passive ou active
- L'identification des COV
- La quantification des COV



Cette technique permet d'avoir une mesure globale des COV présents dans l'échantillon. Elle a pour inconvénients d'être destructrice et de pouvoir induire des réactions chimiques (déshydratation, décarboxylation, isomérisation, ...) ce qui donne un profil différent de ce qu'il y a réellement dans la plante.

Exemple de la matricaire : dans la plante, en plus des sesquiterpènes (β -farnesène, α -bisabolol et ses oxydes) se trouvent 2 acétates de lactones sesquiterpéniques non volatiles qui se transforment au cours de la distillation pour donner du chamazulène, molécule volatile de couleur bleue présente uniquement dans l'huile essentielle :



Cette méthode est simple et robuste mais nécessite un appareillage spécifique et n'est pas utilisable sur le terrain.

L'extraction par solvants

Les COV étant par définition assez peu polaires, il est possible de les extraire d'une matrice en utilisant un solvant apolaire comme le pentane, l'hexane ou l'acétate d'éthyle. L'extraction est facilitée par agitation, chauffage, utilisation d'ultra-sons ou de micro-ondes.

Lors de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse, il suffit de ne tenir compte que des composés considérés comme volatils (COV), par exemple ceux dont l'indice de rétention sur colonne apolaire (type DB5nd) est inférieur à 1900.

Nous appelons cela « potentiel en COV » car cet essai permet d'évaluer les COV présents DANS la plante à un moment donné et donc ce que la plante serait capable d'émettre au maximum à cet instant.

Cette méthode est utilisable sur le terrain pour la partie extraction, la partie analyse se faisant au laboratoire.

La SDE extraction vapeur-solvant simultanée

Le principe de cette méthode est de combiner l'entraînement à la vapeur des COV de l'échantillon avec un rinçage en continu de l'installation par un solvant apolaire. Un exemple récent d'utilisation de distillation-extraction simultanée (SDE) est donné par Pei-Han *et al.* (2020)⁹ dans le cas de l'analyse de COV dans la bière. Les COV de l'échantillon sont entraînés par de la vapeur d'eau et récupérés par un solvant qui distille et se recondense en rinçant le condenseur de l'installation. Le dispositif utilisé est connu sous l'appellation « appareil de Lickens-Nickerson ».

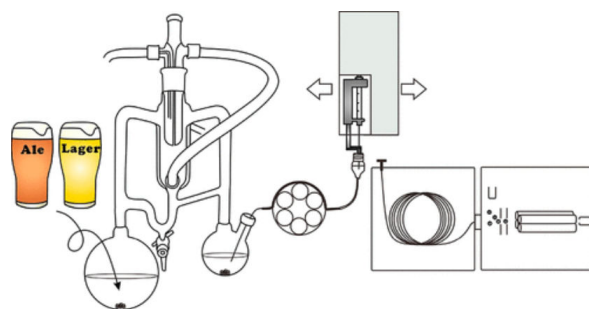


Schéma de Pei-Han *et al.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04380>

L'espace de tête ou Head-Space (HS)

L'espace de tête ou head-space est la phase vapeur qui se situe dessus d'un liquide ou d'un solide. Il est prélevé de façon statique ou dynamique puis transféré dans l'analyseur. Ce transfert peut se faire par des jeux de différences de pression, par l'usage de seringues spéciales ou de fibres de SPME.

Cryopiégeage

Les COV à l'état gazeux sont recondensés (= liquéfiés) sur un support solide maintenu en température négative ; il en existe différents modèles dont certains sont transportables au champ.

Piégeage sur supports solides

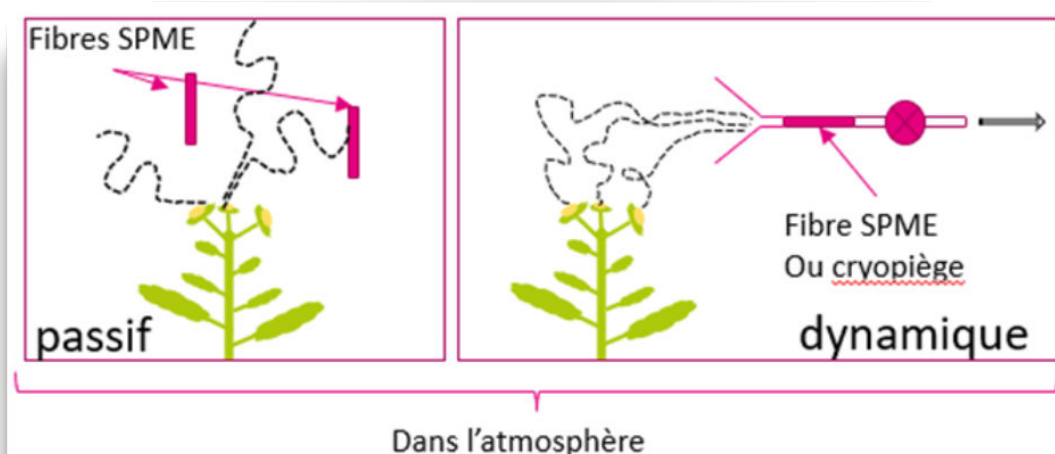
Remarque : Quel que soit le support de capture des COV, leur désorption peut se faire par un solvant ou par chauffage (désorption thermique).

- **Enfleurage**

Technique ancienne mais qui revient à l'ordre du jour ; elle consiste à déposer le végétal (généralement des fleurs) sur un corps gras d'odeur neutre pour que les COV qui sont lipophiles puissent passer de la plante dans la graisse. Ce procédé est surtout un procédé industriel permettant de récupérer les COV de fleurs assez pauvres en COV et/ou dont les COV sont sensibles à la température.

- **SPME et autres supports « modernes » twisters™, radiello™¹¹**

Ces différents systèmes sont constitués d'un support solide de formes variées (baguettes, cylindres pleins ou creux, etc.) imprégnés en surface ou en profondeur par un polymère qui va piéger certains constituants en fonctions de certaines propriétés physiques : taille, polarité, affinité pour le polymère, Initialement développés pour capter des substances peu ou pas polaires dans les milieux aqueux (eau, boissons, urine, ...), ils sont aussi utilisés pour capter les COV dans l'atmosphère, soit de façon passive (= simple exposition à l'air), soit de façon dynamique (= la cible est balayée par un courant gazeux créé par une pompe ou un gaz sous pression qui vient ensuite au contact du dispositif de piégeage).



Capture passive ou dynamique des COV dans l'atmosphère

En fonction de leurs caractéristiques propres, ces différents supports ne captent pas les mêmes composés ni les mêmes quantités. C'est ce qu'illustre le tableau ci-dessous qui montre clairement que selon la nature de la fibre (PDMS, PDMS-DVB, PDMS-CAR ou PDMS-DVB-CAR) les quantités de chaque composé sont différentes : depuis non détecté (ND) jusqu'à des facteurs 2 à 3.

	PDMS area value	PDMS- DVB area value	PDMS- CAR area value	PDMS- DVB- CAR area value
2 Isobutyl acetate	391	366	422	926
3 Ethyl butyrate	1950	1827	4368	5443
4 Propanol	417	422	1214	2104
6 Ethyl isovalerate	nd	nd	nd	78
7 Isobutanol	1696	1886	1721	5952
8 Isoamyl acetate	43622	42882	56126	110903
9 1-Butanol	52	61	177	370
10 Isoamyl alcohol	31753	40140	44473	116703
11 Ethyl hexanoate	33110	34049	86577	95117
12 Hexyl acetate	10312	11099	37236	33577
14 Cis-3-hexenyl acetate	416	538	2063	1809
15 Ethyl lactate	87	138	238	435
16 Hexanol	1188	1768	6599	6259
17 Cis-3-hexenol	223	323	1241	1139
19 2-Octanol (IS)	2651	3985	9626	11563
20 Ethyl octanoate	84384	99912	150183	210883
21 1-Octen-3-ol	nd	nd	83	216

Différences d'efficacité de capture de COV de vin blanc selon la nature des fibres SPME utilisées¹²

Les composés ainsi piégés sont ensuite libérés et envoyés dans l'analyseur (en général un chromatographe en phase gazeuse) soit par chauffage (désorption thermique) soit par dissolution dans un solvant. Cf. chapitre suivant : "Identification et quantification des COV".

Les points de vigilance à observer lors de l'emploi de ces outils et de l'interprétation des résultats sont les suivants :

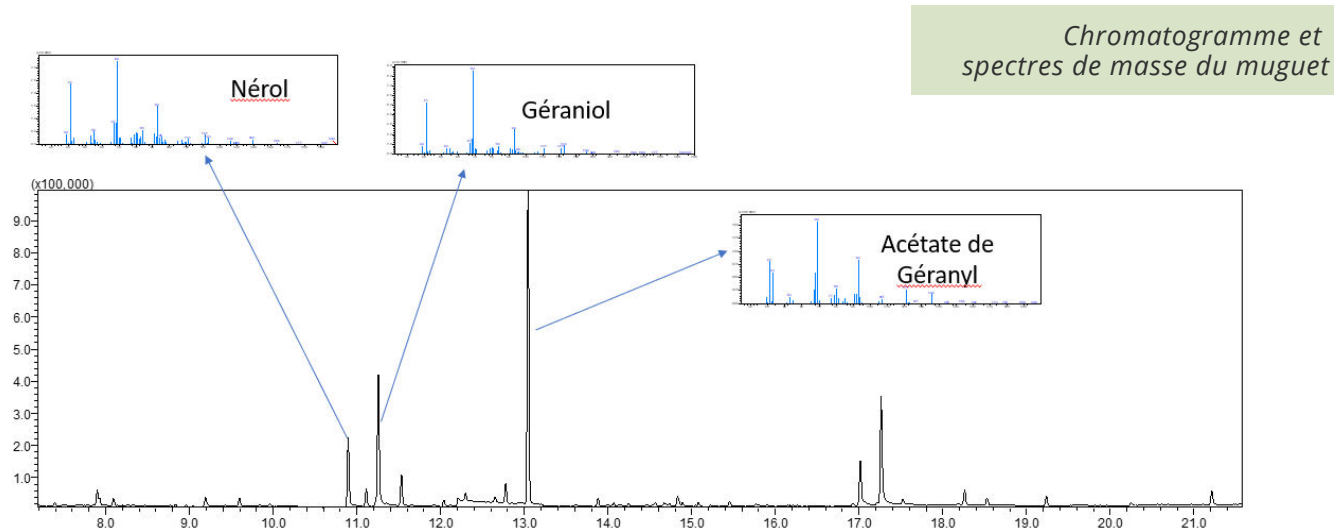
- Risques de saturation : il est parfois nécessaire de sécher l'air avant qu'il entre en contact avec le piège.
- On ne piège pas que les composés qui nous intéressent mais ceux qui sont présents dans l'atmosphère
- Les résultats publiés sont rarement accompagnés de véritables quantifications : il s'agit le plus souvent de surfaces de pics ou de surfaces relatives de pics et pas de concentrations réelles (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ par exemple). Pour pouvoir faire des comparaisons d'un essai à un autre, il faut alors s'assurer que les conditions d'analyses ont été les plus proches possibles.

IDENTIFICATION ET QUANTIFICATION DES COV

Ces deux opérations sont le plus souvent réalisées par chromatographie en phase gazeuse, couplée soit à un détecteur à ionisation de flamme (FID), soit à un spectromètre de masse.

Dans les 2 cas, les identifications peuvent se faire soit par co-injections de composés purs mais tous n'existent pas dans les catalogues de produits chimiques, soit à partir de leurs indices de rétention calculés par rapport à une série d'alcane linéaires (on parle alors d'indices de Kovats ou IK) ou une série d'esters méthyliques d'acides gras.

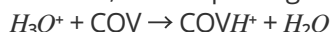
Par rapport au détecteur FID, le spectromètre de masse réalise pour chaque pic son spectre de masse. Par comparaison avec des bases de données, on peut alors identifier ce composé.



PTR-MS-TOF

La PTR-MS-TOF pour « Proton Transfer Reaction Time of Flight mass Spectrometry » (réaction de transfert de proton couplée à la spectrométrie de masse à temps de vol) est une technique relativement récente qui permet de faire des successions d'analyses à un rythme très élevé.

Le principe est le transfert de protons sur les COV, les composés gazeux d'intérêt selon la réaction :



Une fois ionisés, les COV vont être séparés selon leur masse au sein du spectromètre de masse à temps de vol : plus les $COVH^+$ ont une masse élevée, plus ils vont mettre de temps à atteindre le détecteur. A chaque fois l'analyse balaie en une fraction de seconde une large gamme de masses ce qui permet d'identifier et de quantifier soit des composés soit le plus souvent des familles de composés ; par exemple ce système permet de bien séparer l'indole des autres COV mais pas tous les hydrocarbures monoterpéniques entre eux puisqu'ils ont la même masse.

EN CONCLUSION...

Les COV sont définis par leurs propriétés physiques mais recouvrent des structures chimiques très variées et d'origines diverses. Pour bien appréhender leur rôle dans les interactions entre organismes vivants, il existe de nombreuses techniques avec chacune ses avantages et ses inconvénients (voir tableau ci-dessous). En dehors de leur coût, les points critiques à examiner lors du choix de l'une ou de l'autre sont leur capacité à analyser séparément les COV et leur capacité à réaliser de véritables quantifications c'est-à-dire mesurer des concentrations dans l'air étudié.

Comparaison de différents modes d'extraction

Modes d'extraction	Statique / dynamique	Avantages	Inconvénients	Composés	Teneurs minimales détectées
Distillation avec ou sans piégeage sur solvant	Statique	Existence de méthodes normalisées	Modification de certains constituants ; temps dépendant ; échantillon en 10aines de grammes ; destructif ; non utilisable au champ	que les composés volatils et relativement hydrophobes	> 0,1 pour mille
Extraction par solvant	Statique ou dynamique	Existence de méthodes normalisées ; partiellement automatisable	Composés indésirables non volatiles, risque encrassement des appareils ; long (qq min à qq heures) ; destructif ; utilisation de volumes de solvants (toxicité, coût) ; non utilisable au champ	que les composés hydrophobes (si solvant apolaire)	> ppm
Distillation-extraction (SDE) simultanée selon Likens-Nickerson	Statique	Bien adaptée aux échantillons liquides	Mise en œuvre délicate ; solvants ; destructif ; non utilisable au champ	que les composés volatils et relativement hydrophobes ; effet de concentration	> 10 ppm
Enfleurage (utilisation d'un corps gras solide au lieu d'un solvant liquide)	Statique	Méthode traditionnelle qui revient à la mode	Composés indésirables non volatiles ; risque encrassement des appareils d'analyse ; long (qq heures) ; destructif ; utilisation de volumes de solvants (toxicité, coût) ; non automatisable	que les composés hydrophobes (si solvant apolaire)	> 0,1 pour mille
Espace de tête ou Head-Space	Statique ou dynamique	Existence de méthodes normalisées (résidus de solvants) ; taille de l'échantillon variable ; destructif ou non destructif ; automatisable	Mise en œuvre au champ ; exhaustivité ?	Concurrence entre COV	ppt à ppm si concentration (supports solides ou cryopiégeage)



BIBLIOGRAPHIE

¹ Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the Limitation of Emissions of Volatile Organic Compounds Due to the Use of Organic Solvents in Certain Paints and Varnishes and Vehicle Refinishing Products and Amending Directive 1999/13/EC. 2004. 143. Vol. OJ L. <http://data.europa.eu/eli/dir/2004/42/oj/eng>.

² US EPA, OAR. 2014. « Technical Overview of Volatile Organic Compounds ». Overviews and Factsheets. US EPA. 18 août 2014. <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>.

³ World Health Organization, 1989. "Indoor air quality: organic pollutants." Report on a WHO Meeting, Berlin, 23-27 August 1987. EURO Reports and Studies 111. Copenhagen, World Health Organization Regional Office for Europe. Chapitre 1, article 3 définition \$45.

⁴ <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2010:334:0017:0119:FR:PDF>

⁵ <http://npic.orst.edu/factsheets/vaporpressure.html>

⁶ Den Dool, H. van, et P. Dec. Kratz. 1963. « A Generalization of the Retention Index System Including Linear Temperature Programmed Gas—Liquid Partition Chromatography ». Journal of Chromatography A 11 (janvier): 463-71. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)80947-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)80947-X).

⁷ Pharmacopée Européenne 07/2019:20812 Huiles essentielles dans les drogues végétales

⁸ ISO 6571:2008 Épices, aromates et herbes — Détermination de la teneur en huiles essentielles (méthode par hydrodistillation)

⁹ Liao, Pei-Han, Hui-Hsien Yang, Pei-Chi Wu, Noor Hidayat Abu Bakar, et Pawel L. Urban. 2020. « On-Line Coupling of Simultaneous Distillation–Extraction Using the Likens–Nickerson Apparatus with Gas Chromatography ». Analytical Chemistry 92 (1): 1228-35. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b04380>.

¹⁰ <https://www.restek.com/globalassets/pim-media/instruction-sheets/radiello-manual.pdf>

¹² Torrens, Jordi, Montserrat Riu-Aumatell, Elvira López-Tamames, et Susana Buxaderas. 2004. « Volatile Compounds of Red and White Wines by Headspace-Solid-Phase Microextraction Using Different Fibers ». Journal of chromatographic science 42 (août): 310-16. <https://doi.org/10.1093/chromsci/42.6.310>.

¹³ <https://www.tofwerk.com/application/plant-voc-emissions/>

CREDITS PHOTOS

Crédits photos iteipmai sauf mention contraires :

Muguet, page 1 - Lily Of The Valley Smell - Mouse23, Pixabay

Balle de foin, page 1 - Hey Bales Straw - blickpixel, Pixabay

Huile essentielle de matricaire, page 6 - Bottle of Dark Blue Chamomile Essential Oil - madeleinesteinbach

