

# Les composés organiques volatils émis par des matériaux du patrimoine culturel

Agnès Lattuati-Derieux et Martine Regert

**Résumé** Les composés organiques volatils (COV) sont des composés émis par certains matériaux à température ambiante. Cet article décrit l'élaboration et l'optimisation d'une procédure analytique de micro-extraction sur phase solide (SPME) couplée à la chromatographie en phase gazeuse et à la spectrométrie de masse (CPG/SM) pour l'analyse de COV émis par des matériaux du patrimoine culturel tels que des boîtes de conservation, des livres anciens et du brai de bouleau, une substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique. L'utilisation de cette procédure innovante a permis d'identifier de nombreux COV et d'évaluer leurs éventuels effets dégradants sur les collections, et a ouvert des perspectives intéressantes pour l'identification non destructive des matériaux organiques du patrimoine.

**Mots-clés** COV, analyse SPME-CPG/SM, boîtes de conservation, livres anciens, brai de bouleau.

**Abstract** Volatile organic compounds emitted by materials related to cultural heritage

Volatile organic compounds (VOCs) are molecular constituents emitted from materials at ambient temperature. This article reports on the elaboration of an optimized analytical methodology based on solid-phase microextraction (SPME) coupled with gas chromatography/mass spectrometry. This methodology was applied to the analysis of VOCs emitted from materials related to cultural heritage: conservation boxes, old books and birch bark tar, a natural substance often encountered in archaeological context. The use of this new procedure allowed to characterize numerous VOCs, and evaluate their potential degradation to the collections. New perspectives for the non-destructive identification of heritage organic materials are also considered.

**Keywords** VOCs, SPME-GC/MS analysis, conservation boxes, old books, birch bark tar.

## Que sont les composés organiques volatils ?

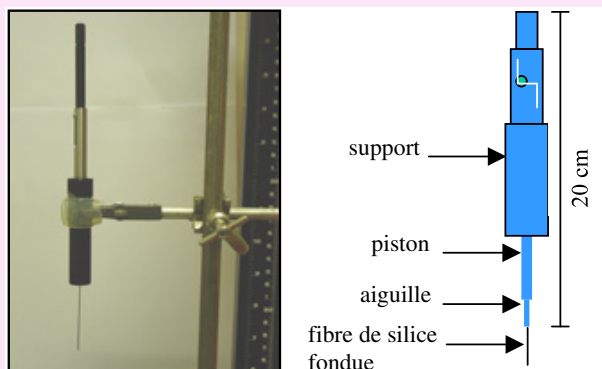
Les composés organiques volatils ou COV se définissent comme des composés appartenant à différentes familles chimiques dont le point d'ébullition est relativement bas. De ce fait, à température ambiante, ils ont tendance à s'échapper rapidement des matériaux qui les contiennent et à se répandre dans l'air sous forme de gaz. Les principales classes de COV correspondent à des hydrocarbures aromatiques monocycliques, des hydrocarbures (alcane, alcènes et cycloalcènes), des alcools, et des composés carbonylés et carboxylés (aldéhydes, cétones et acides). Certains d'entre eux sont pratiquement inoffensifs alors que d'autres peuvent présenter des effets mutagènes et cancérogènes.

Les COV sont d'origine anthropique ou naturelle (émissions par les plantes). Les sources anthropiques correspondent à l'ensemble des procédés qui impliquent la manipulation et la production d'hydrocarbures. Les COV sont également présents à l'intérieur des bâtiments où ils sont dégagés par des matériaux de construction (mousses isolantes, peintures, moquettes, mobilier vernis, parquets, agglomérés, contreplaqués, etc.) pendant plusieurs mois, voire quelques années. Les bombes aérosols, les colles et les produits de nettoyage constituent des sources

ponctuelles. Leur utilisation conduit à une émission instantanée de COV dans l'atmosphère.

## Les techniques analytiques associées à la caractérisation des COV

L'extraction des composés organiques d'une matrice d'échantillon emploie en général des méthodes de « purge and trap » (PT) ou d'espace de tête pour concentrer les volatils, ainsi que des méthodes d'extraction liquide/liquide, en phase solide (SPE) ou par fluide supercritique pour les semi-volatils et les non volatils. Ces méthodes performantes présentent divers inconvénients comme des coûts élevés et des durées de préparation excessives. La micro-extraction sur phase solide (SPME) [1], méthode d'extraction et de préconcentration des produits volatils récemment élaborée, élimine la plupart des problèmes d'extraction des composés organiques [2]. De plus, cette technique initialement développée pour l'analyse des polluants organiques volatils et semi-volatils présents dans les eaux polluées ne nécessite aucun solvant ou appareil. Elle permet de concentrer les composés volatils et non volatils, à partir d'échantillon liquide ou gazeux, pour ensuite autoriser leur analyse par des méthodes analytiques séparatives et des méthodes de caractérisation structurale telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la CPG couplée à la spectrométrie de

**Encadré 1****La fibre de SPME  
et ses différents éléments constitutifs**

Une fibre de SPME peut être réutilisée jusqu'à une centaine de fois suivant l'application et le soin qui lui est apporté. Pour la réutiliser, il suffit de la conditionner à l'aide d'un solvant ou par chauffage avant et après chaque analyse. Actuellement, il existe environ une trentaine de types d'enrobage qui possèdent des affinités plus spécifiques avec certaines familles de composés organiques. Il convient de choisir un type d'enrobage en fonction de la masse moléculaire et de la polarité des composés que l'on souhaite piéger. La fibre est fixée sur un piston en acier protégé par une aiguille. L'ensemble est protégé et maintenu grâce à un support. Celui-ci permet de contrôler l'exposition de la fibre lors de l'adsorption et de la désorption des composés. Il est réutilisable indéfiniment et accepte l'ensemble des fibres disponibles.

masse (CPG/SM) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

La SPME-CPG/SM s'est largement développée ces dernières années [3] et a conduit à la détermination d'une vaste gamme de composés organiques volatils issus d'une grande variété de matrices [4]. Aussi, il nous est apparu que cette procédure analytique pourrait permettre d'identifier les produits volatils émis par les matériaux du domaine patrimonial et de mieux évaluer leurs éventuels effets dégradants sur les collections. Elle pourrait également rendre possible la caractérisation, de manière non destructive, de matériaux organiques du patrimoine culturel, et donc permettre de s'affranchir ou de minimiser la prise d'échantillon destructive sur des objets possédant une haute valeur historique.

La technique d'extraction de SPME repose sur l'adsorption des composés volatils émis par le matériau liquide ou solide dont on veut analyser les émissions, sur une fibre de silice fondue enrobée d'un matériau polymère parfois mélangé avec un adsorbant solide (*encadré 1*).

L'extraction d'un échantillon liquide est réalisée soit par immersion de la fibre, soit en mode espace de tête ou « headspace » (HS-SPME). Les composés volatils d'un échantillon solide sont exclusivement extraits en mode espace de tête. Le processus de HS-SPME-CPG/SM comporte deux étapes principales, représentées dans l'*encadré 2*.

### Application de la SPME-CPG/SM à des matériaux du patrimoine culturel

Les travaux de recherche menés ont porté principalement sur la mise en place d'une procédure

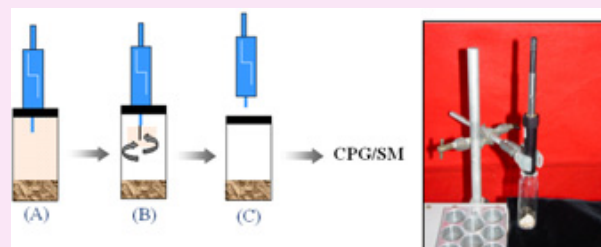
optimisée de SPME-CPG/SM pour l'identification précise des composés volatils émis par des boîtes de conservation, des livres anciens et une substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique, le brai de bouleau. Les différentes finalités de ces trois applications et les principaux résultats obtenus sont successivement présentés ci-après.

Deux méthodes d'extraction différentes ont été utilisées pour piéger et analyser les COV émis par les trois matériaux retenus : l'extraction en mode espace de tête précédemment présentée et l'extraction appelée extraction en mode contact (contact-SPME), méthode qui peut être totalement non destructive et qui a été spécifiquement élaborée pour les recherches menées. Dans cette légère variante de la HS-SPME, la fibre est placée en contact direct avec le matériau dont on veut analyser les émissions. Cependant, quelle que soit la méthode d'extraction utilisée et pour un même matériau étudié, les COV extraits ont été séparés et caractérisés par CPG/SM, selon des conditions analytiques identiques.

Pour chacune des trois applications, les principaux paramètres possédant une influence sur la distribution qualitative des COV ont été testés. Ces paramètres, ainsi que les spécificités des deux méthodes d'extraction utilisées, sont brièvement énoncés dans le *tableau 1*. Les descriptions techniques théoriques fournies pour les cinq fibres testées et comparées pour leur capacité à piéger les COV des échantillons étudiés sont fournies dans l'*encadré 3*.

### Matériaux de conservation : des boîtes de conservation

Le monde du patrimoine culturel a pris conscience que les différents matériaux utilisés pour la conservation et l'exposition des œuvres libèrent des produits volatils qui

**Encadré 2****Les deux étapes d'extraction  
en mode espace de tête d'un échantillon solide**

• *Première étape : l'extraction en mode espace de tête de l'échantillon*

La fibre rétractée, l'aiguille est passée à travers le septum du flacon contenant l'échantillon (A). Le piston est ensuite descendu afin d'exposer la fibre à l'échantillon en la positionnant quelques centimètres au-dessus de l'échantillon, *i.e.* dans son espace de tête (B). L'ensemble peut être placé dans un bloc chauffant programmé à la température désirée et pour un temps d'extraction défini. Puis à l'issue de l'extraction, la fibre est rétractée dans l'aiguille et l'aiguille est retirée du flacon (C).

• *Seconde étape : la désorption et l'analyse par CPG/SM des composés extraits*

L'aiguille sur laquelle sont concentrés les volatils est directement insérée dans l'injecteur chauffé du chromatographe et les composés adsorbés sont thermiquement désorbés, séparés par chromatographie gazeuse et caractérisés par spectrométrie de masse.

Tableau I - Paramètres et spécificités des deux méthodes d'extraction utilisées.

HS-SPME	Contact-SPME
<b>Paramètres</b>	
Nature de la fibre Température et temps d'extraction Température de désorption	Nature de la fibre Temps d'extraction Température de désorption
<b>Spécificités</b>	
Les échantillons peuvent être chauffés afin de favoriser l'émission des composés volatils. Selon le mode d'introduction de l'échantillon dans le flacon, cet échantillonnage peut-être destructif ou non destructif	Les extractions sont réalisées à température ambiante et sont totalement non destructives

peuvent contribuer de façon majeure à la détérioration des œuvres. En effet, des travaux récents ont montré que le contrôle des émissions de produits organiques volatils dans l'environnement propre des biens culturels – atmosphères des musées, des bibliothèques ou des réserves et différents lieux de stockage – s'avère indispensable à une meilleure conservation des objets du patrimoine [4]. Ainsi, il semble fort probable que certaines boîtes de conservation utilisées pour le conditionnement et le stockage des objets d'art libèrent des COV potentiellement nuisibles. Les compositions de ces émissions étant actuellement très peu connues, il nous apparaissait donc nécessaire d'acquérir une bonne connaissance des produits libérés par les matériaux placés dans l'environnement proche des collections afin de prévenir toute altération des œuvres.

Les boîtes retenues sont constituées de différents matériaux lignocellulosiques de type cartons ou de matériaux synthétiques. Elles peuvent correspondre à des boîtes de haute qualité de conservation (présentées comme possédant une parfaite innocuité par rapport aux objets avec lesquels elles sont mises en contact) ou de qualité de conservation ordinaire. Dans tous les cas, elles sont fréquemment utilisées par les professionnels de la conservation-restauration pour le stockage et l'archivage des objets d'art. Elles sont utilisées pour l'archivage de documents graphiques (estampes, livres et revues), photographiques (plaques de verre, négatifs, diapositives et microfilms), en rouleau (plans, cartes et affiches)...

### Encadré 3

#### Les fibres utilisées

Caractéristiques techniques théoriques définies par le fournisseur pour les cinq fibres (en bleu) testées :

- Une fibre mixte constituée de divinylbenzène-carboxen/polydiméthylsiloxane, **50-30 µm DVB-CAR/PDMS**, permettant de piéger les composés volatils et semi-volatils, les composés odoriférants et les flavonoïdes de 40 à 275 uma\*.
- Une fibre apolaire enrobée de polydiméthylsiloxane, **100 µm PDMS**, autorisant l'extraction des composés volatils dont la gamme de masse s'étend de 60 à 275 uma.
- Une fibre carbowax-divinylbenzène, **70 µm CW-DVB**, pour les alcools et les composés polaires allant de 40 à 275 uma.
- Une fibre bipolaire enrobée de carboxen/polydiméthylsiloxane, **75 µm CAR/PDMS**, pour les composés gazeux et de bas poids moléculaire dont la gamme de masse s'étend de 30 à 225 uma.
- Une fibre polaire constituée de polyacrylate, **85 µm PA**, pour les composés polaires semi-volatils de 80 à 300 uma.

\* uma : unité de masse atomique.

Dans un premier temps, il nous importait de vérifier que la HS-SPME pouvait être utilisée pour piéger et caractériser la composition des émissions des boîtes. Plusieurs conditions d'extraction en mode espace de tête (cinq fibres ainsi que différentes températures et durées d'extraction) ont été testées afin d'évaluer l'influence de ces paramètres sur l'efficacité d'extraction des COV. La nature de la fibre de SPME apparaît comme un des paramètres essentiels du processus d'extraction. En effet, pour une même boîte, les empreintes chromatographiques obtenues sont extrêmement complexes et différentes selon la nature de la fibre utilisée. L'ensemble des analyses réalisées lors de cette recherche a montré qu'une caractérisation précise et une appréhension aussi exhaustive que possible des COV d'une boîte reposent sur la complémentarité des informations analytiques recueillies avec différentes fibres.

Dans une seconde étape, il apparaissait important de développer une méthode d'extraction permettant de piéger les COV présents dans l'atmosphère d'une boîte afin d'identifier les composés avec lesquels des documents archivés pouvaient être mis en contact. C'est la raison pour laquelle nous avons défini la méthode d'extraction en mode contact. La fibre de SPME est alors placée directement dans la boîte de conservation considérée pour une durée définie (figure 1). L'influence de la durée d'extraction sur l'efficacité de celle-ci, qui correspond au paramètre d'extraction le plus important, a été étudiée et différentes durées ont été testées (1 heure, 1, 15, 30 et 45 jours). L'extension de la durée entraîne une augmentation notable de l'abondance des COV extraits. Ainsi par exemple, dans le cas d'une boîte synthétique en polypropylène alvéolaire, il est apparu que la quantité relative d'acides carboxyliques, composés pouvant posséder une forte action dégradante sur certains objets d'art, augmente avec la durée d'extraction (figure 2). Au-delà de 30 jours, les empreintes chromatographiques obtenues sont très comparables. Il serait bien évidemment précipité de conclure que la quantité de COV émis n'augmente plus ; ce résultat tend plutôt à montrer que la fibre de SPME a atteint sa limite de capacité d'adsorption.

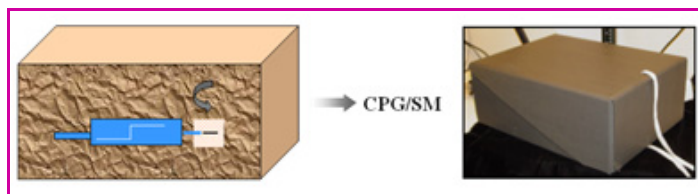


Figure 1 - Extraction en mode contact d'une boîte d'archives.

#### Documents graphiques : des livres anciens

Les livres subissent une dégradation lors de leur vieillissement naturel qui est principalement due à une hydrolyse acide et à une oxydation de la cellulose et des autres polymères constitutifs du papier susceptibles d'être associés, les hémicelluloses et les lignines [6]. Les composés issus de la dégradation de la pâte à papier correspondent majoritairement à de petites molécules volatiles ou semi-volatiles telles que des acides carboxyliques, des aldéhydes furaniques et des dérivés phénoliques [7]. Actuellement, pour évaluer l'état de détérioration d'un livre, les analyses les plus couramment réalisées telles que les mesures du pH [8] ou du degré de polymérisation (DP) par chromatographie d'exclusion

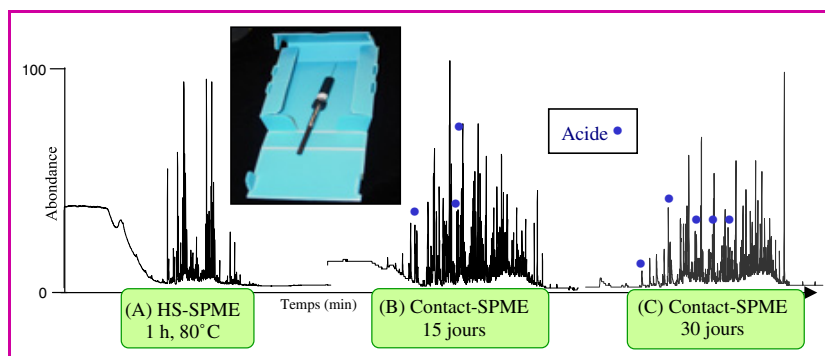


Figure 2 - Chromatogrammes des COV de la boîte d'archives en polypropylène alvéolaire obtenus après extraction avec une fibre CAR/PDMS.

(A) en mode espace de tête (durée d'extraction : 1 h ; température d'extraction : 80 °C) ; (B) en mode contact (15 jours, 23 °C) ; (C) en mode contact (30 jours, 23 °C).

stérique [9] nécessitent une prise d'échantillon et ne sont donc pas toujours adaptées à la réalité du terrain. De même, l'identification des produits de dégradation lignocellulosique repose essentiellement sur des techniques analytiques micro-destructives [10]. Ces investigations scientifiques, si elles sont largement éprouvées et utilisées, ne peuvent pas être appliquées à l'ensemble des collections patrimoniales graphiques. Il importe en effet de considérer que certains documents possèdent une valeur historique qui n'autorise pas la prise d'échantillon. Dans la mesure où il est largement reconnu que les livres anciens émettent des odeurs caractéristiques [11], il nous est apparu extrêmement prometteur d'utiliser la SPME-CPG/SM pour évaluer l'état de dégradation d'un document graphique. Une telle approche non destructive correspond à un objectif majeur de la conservation-restauration et permettrait de répondre aux interrogations des responsables des collections graphiques sur l'état de leurs documents. Notre recherche visait tout d'abord à offrir une caractérisation qualitative précise des COV émis par des livres anciens, puis à évaluer le rôle de certains produits volatils identifiés comme potentiels « marqueurs » de dégradation de la pâte à papier.

Le livre étudié, daté de 1931, a été spécifiquement choisi pour ses caractéristiques physico-chimiques et son état de dégradation. Il est constitué d'un papier de pâte mécanique (pâte composée d'un mélange de cellulose, d'hémicelluloses et de lignines) imprimée, et il possède un pH d'extrait aqueux à froid acide de 3,6.

Le potentiel de la HS-SPME pour piéger les COV émis par ce livre a d'abord été vérifié. Puis, une méthodologie de SPME en mode contact non destructive basée sur l'insertion de la fibre entre deux pages d'un livre gardé fermé (figure 3) a été appliquée. Différents paramètres tels que la nature de la fibre et la durée d'extraction ont été optimisés. La figure 3 présente le chromatogramme des COV extraits du livre considéré avec les conditions optimales définies (une fibre DVB-CAR/PDMS et une durée d'extraction de 15 jours). L'extraction ainsi réalisée a permis la mise en évidence et l'identification de plus de 50 COV (tableau II) [12]. Parmi les nombreux volatils détectés, trois composés – le

furfural, le 5-méthylfurfural et la vanilline – (figure 4) présentent un intérêt majeur car ils sont considérés comme des produits de dégradation de la cellulose, des hémicelluloses et des lignines [13-14]. La mesure de leurs abondances relatives nous a ensuite permis de suivre, par SPME-CPG/SM, leur évolution dans des papiers vieillis selon différents protocoles de vieillissements accélérés réalisés en chaleur humide (90 °C ± 2 °C et 100 % d'humidité relative, HR) et en chaleur sèche (90 °C ± 2 °C et HR non contrôlée). Ces conditions thermohygrométriques ont été choisies en accord avec celles définies par les normes ISO5630-1, 2, 3 et 4 relatives aux vieillissements artificiels des papiers. Leur rôle comme « marqueurs » de dégradation a été validé [15]. Ces composés ont été

ensuite systématiquement recherchés sur une large gamme de livres dont les dates d'édition s'étendent sur plus de deux siècles et présentant des natures de pâtes à papier différentes, ainsi que des états de dégradation divers. Les données analytiques obtenues s'accordent avec les compositions chimiques des pâtes à papier et valident les informations recueillies à partir des vieillissements accélérés.

### Substance naturelle potentiellement conservée en contexte archéologique : le brai de bouleau

On retrouve en contexte archéologique et dans les collections muséales un certain nombre de vestiges témoignant de l'exploitation des substances naturelles dont certaines sont encore odoriférantes. Si certains matériaux organiques peuvent être conservés depuis le Paléolithique (bitume en Syrie et brai de bouleau en Allemagne par exemple), les témoins de l'exploitation des substances naturelles se multiplient surtout à partir du Néolithique, période à partir de laquelle l'Homme se sédentarise, pratique

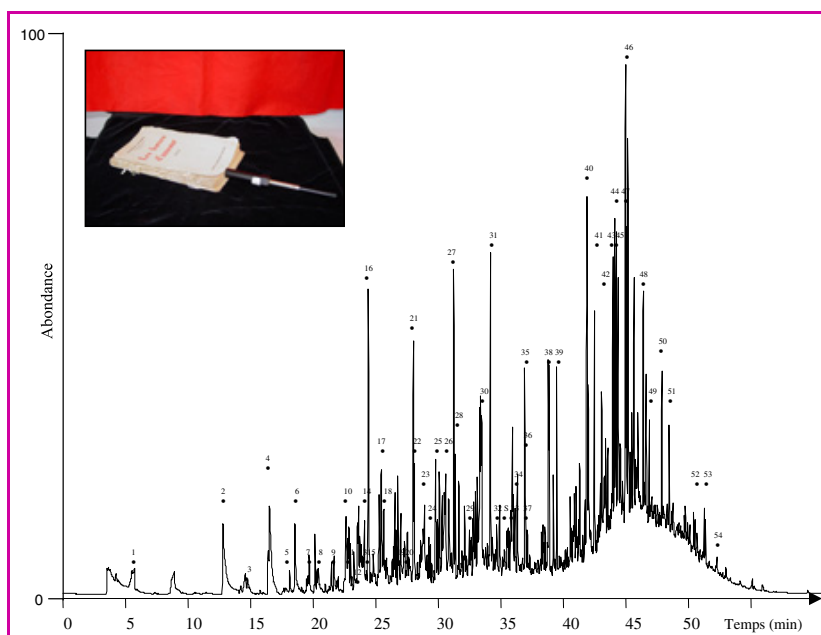


Figure 3 - Chromatogramme des COV du livre considéré obtenu après extraction en mode contact avec une fibre DVB-CAR/PDMS.

Durée d'extraction : 15 jours ; température d'extraction : 23 °C. Les composés identifiés sont listés dans le tableau II.

Tableau II - Composés volatils obtenus après extraction en mode contact du livre considéré.

Fibre DVB-CAR/PDMS ; durée d'extraction : 15 jours ; température d'extraction : 23 °C. Ces composés ont été caractérisés par CPG/SM.

N° du pic	Identification structurale	N° du pic	Identification structurale	N° du pic	Identification structurale
1	Acide acétique	18	Butylcyclohexane	35	Tétradécane
2	Toluène	19	Acétophénone	36	Vanilline
3	Acide butanoïque	20	Acide heptanoïque	37	Dodécanal
4	Furfural	21	Undécane	38	1-Dodécanol
5	Éthylbenzène	22	Nonanal	39	Pentadécane
6	Xylène	23	Acide 2-éthyl hexanoïque	40	Hexadécane
7	Acide pentanoïque	24	Pentylcyclohexane	41	Dodécanoïque acide, 1-méthyléthyl ester
8	Heptanal	25	Décaméthylcyclopentasiloxane	42-43	Dérivé naphthalène
9	Propylcyclohexane	26	Acide octanoïque	44	Heptadécane
10	Benzaldéhyde	27	Dodécane	45-47	Dérivé naphthalène
11	Triméthylbenzène	28	Décanal	48	Octadécane
12	5-méthylfurfural	29	Hexylcyclohexane	49	Acide tétradécanoïque, 1-méthyléthyl ester
13	Phénol	30	Acide nonanoïque	50	Acide phtalique, dibutyl ester
14	Acide hexanoïque	31	Tridécane	51	Nonadécane
15	Octanal	32	Undécane	52-53	Dérivé phénanthrène
16	Décane	33	Heptylcyclohexane	54	Eicosane
17	2-Éthyl 1-hexanol	34	Acide décanoïque		

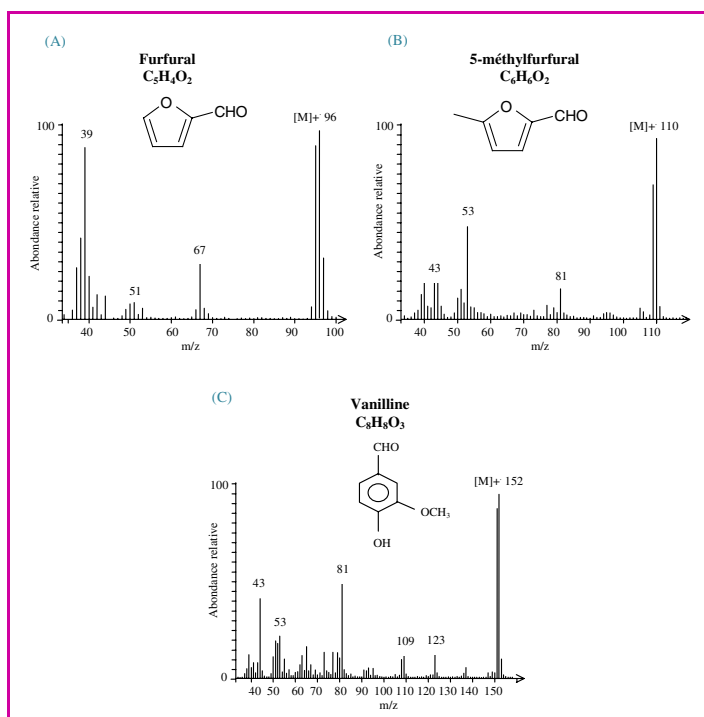


Figure 4 - Formules chimiques et spectres de masse des composés « marqueurs » identifiés : (A) furfural ; (B) 5-méthylfurfural ; (C) vanilline.

l'élevage et l'agriculture et produit les premiers récipients en céramique. La conservation de la matière organique est alors favorisée, soit parce qu'elle est piégée dans les parois poreuses des céramiques, soit parce que certains villages sont installés sur les bords de lac. Ces sites lacustres, pour lesquels les archéomatériaux sont conservés au sein d'une matrice gorgée d'eau, présentent des conditions anaérobies particulièrement favorables à la conservation des matériaux

organiques. Jusqu'à présent, la caractérisation de ces matériaux organiques amorphes exploités au cours des temps préhistoriques reposait essentiellement sur des analyses destructives de la fraction soluble des échantillons par CPG/SM [16-17]. Or, de même que cela a été observé par d'autres auteurs, nous nous sommes récemment aperçus que certains échantillons archéologiques émettaient encore des odeurs après des millénaires d'enfouissement.

Cette émission de composés volatils était intéressante à double titre : d'une part parce qu'elle pouvait permettre de caractériser les matériaux de façon non destructive en raison de l'émission potentielle de biomarqueurs diagnostiques d'une origine naturelle, et d'autre part, parce que certains composés volatils émis pouvaient être nocifs lors du stockage ou de la présentation des vestiges dans des vitrines de musée.

Avant de rechercher les composés organiques volatils sur des matériaux archéologiques, il était important d'évaluer le potentiel de la méthode de SPME-CPG/SM sur des matériaux actuels de référence potentiellement conservés en contexte archéologique. Le brai de bouleau étant un adhésif très répandu pendant la préhistoire puis les périodes historiques et présentant un fort caractère odoriférant, nous avons cherché à caractériser les COV émis par ce matériau à partir de deux échantillons liquide et solide fabriqués expérimentalement (figure 5).

Plusieurs conditions d'extraction ont été testées : deux fibres différentes ainsi que différentes températures et durées d'extraction. Des conditions optimales ont été définies et appliquées sur les brais qui se sont révélés particulièrement riches en COV [18]. Sur la figure 5 qui présente le chromatogramme des COV extraits du brai liquide, les spectres de masse tendent à montrer que les constituants élués sur le chromatogramme peuvent être séparés en deux groupes :

- les composés élués avant 34 minutes, dont certains ont pour formule brute  $C_7H_8O_2$ , appartiennent à la famille des

phénols ou des furanes, marqueurs respectivement des lignines et de la cellulose présents dans l'écorce qui a servi à fabriquer le brai ;

- les composés élués au-delà de 34 minutes sont caractérisés par des pics moléculaires à  $m/z$  202 ou 204. La majorité des composés de masse molaire 204 ont une formule brute  $C_{15}H_{24}$  et appartiennent à la famille des sesquiterpènes. Ils représentent des biomarqueurs potentiels qui pourraient être utilisés par la suite pour distinguer le brai de bouleau d'autres matériaux.

## Pour conclure

Il a été possible, pour la première fois, de développer une méthodologie analytique de SPME-CPG/SM permettant de piéger et d'identifier de manière qualitative les COV émis par des matériaux du patrimoine.

Pour les matériaux de conservation, la méthode définie a permis de simuler au mieux les conditions réelles d'archivage d'objets et de préciser la nature des composés volatils présents dans leur environnement proche. De plus, des composés spécifiques à chacun des matériaux de conservation étudiés ont pu être mis en évidence. Il a ainsi été montré que les boîtes en matériau lignocellulosique et en matière synthétique n'émettent pas le même type de composés ; elles ne présentent donc pas la même éventuelle nocivité vis-à-vis des objets archivés. La SPME contribue à étayer nos connaissances sur les émissions des boîtes d'archive fréquemment utilisées et permet donc de mieux informer les responsables de collections sur le choix des matériaux de conservation à utiliser.

En ce qui concerne les livres anciens, il a été possible de caractériser les nombreux composés organiques volatils émis et de mettre en évidence des marqueurs moléculaires directement liés à leurs états de dégradation. Ces résultats ouvrent des perspectives intéressantes d'approches non destructives pour suivre l'état de dégradation d'un livre. Désormais, il importe donc de vérifier si cette méthodologie permettrait de relier la quantité de « marqueurs » extraits d'un livre à son état de détérioration intrinsèque.

Enfin, les COV émis par des échantillons de brai de bouleau de référence ont été extraits et identifiés. La caractérisation de différents constituants phénoliques ou

sesquiterpéniques ouvre la voie à l'identification non invasive de substances naturelles issues de contextes archéologiques variés. Cette recherche sera par la suite à développer directement *in situ* sur des sites archéologiques afin de capturer les composés volatils émis dès la découverte des adhésifs odoriférants.

## Références

- [1] Brevet US n°5 691 206. Brevet Européen #0523092. Technologie sous licence exclusive Supelco.
- [2] Belardi R.G., Pawliszyn J., *Water pollut. Res. J. Can.*, **1989**, 24, p. 179.
- [3] Pawliszyn J., *Solid Phase Microextraction, Theory and Practice*, Wiley-VCH, New York, **1997**.
- [4] Pawliszyn J., *Applications of Solid Phase Microextraction*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, J. Pawliszyn (ed), **1999**.
- [5] Ryhl-Svendsen M., Glastrup J., *Atmospheric Environment*, **2002**, 36, p. 3909.
- [6] Erhardt D., Tumosa C.S., Mecklenburg M.F., Chemical and physical changes in naturally and accelerated aged cellulose, *American Chemical Society symposium series 779, Historic textiles, papers and polymers in Museums*, J.M. Cardamone, M.T. Baker (eds), ACS, Washington, DC, **2001**.
- [7] Shahani C.J., Harrison G., Spontaneous formation of acids in the natural aging of paper. Works of art on paper, books, documents and photographs. Techniques and conservation, *Congress of the International Institute for Conservation*, V. Daniels, A. Donithorne, P. Smith (eds), Int. Inst. for Conservation, Londres, **2002**.
- [8] Test method T509 om-02. Hydrogen ion concentration (pH) of paper extracts (cold extraction method), TAPPI, **2002** ; ISO/FDIS 6588-1. Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction, ISO, **2005**.
- [9] Dupont A.-L., *Polymer*, **2003**, 44, p. 4117.
- [10] Dupont A.-L., Egasse C., Morin A., Vasseur F., *Carbohydrate Polymers*, **2007**, 68, p. 1.
- [11] Buchbauer G., Jirovetz L., Wasicky M., Nikiforov A., *J.P.P.S.*, **1995**, 21(11), p. 398.
- [12] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine B., *J. Chromatogr. A*, **2004**, 1026, p. 9.
- [13] Nevell T.P., Zeronian S.H., *Cellulose Chemistry and its Application*, T.P. Nevell, S.H. Zeroni (eds), Ellis Horwood Ltd, New York, **1985**.
- [14] De Gruyter W., Sjöström E., *Wood Chemistry, Fundamental and Applications*, Academic Press, **1993**.
- [15] Lattuati-Derieux A., Bonnassies-Termes S., Lavédrine B., *J. Cultural Heritage*, **2006**, 7, p. 123.
- [16] Regert M., Delacotte J.-M., Menu M., Pétrequin P., Rolando C., *Ancient Biomolecules*, **1998**, 2, p. 81.
- [17] Regert M., Vacher S., Moulherat C., Decavallas O., *Archaeometry*, **2003**, 45, p. 101.
- [18] Regert M., Alexandre V., Thomas N., Lattuati-Derieux A., *J. Chromatogr. A*, **2006**, 1101, p. 245.

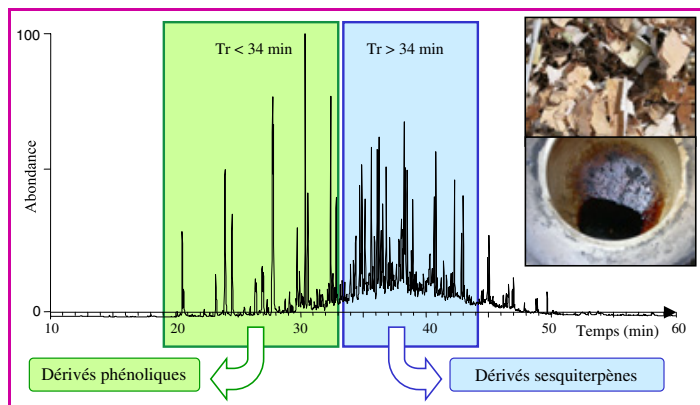


Figure 5 - Chromatogramme des COV du brai de bouleau liquide obtenu après extraction en mode espace de tête avec une fibre DVB-CAR/PDMS. Durée d'extraction : 30 min ; température d'extraction : 60 °C.



**A. Lattuati-Derieux**

### Agnès Lattuati-Derieux

(auteur correspondant)

est ingénieur de recherche CNRS au Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC)\* où elle est responsable de la section « Matériaux de conservation ».

### Martine Regert

est chargée de recherche CNRS au Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF)\*\*.



**M. Regert**

\* Centre de Recherche sur la Conservation des Collections (CRCC), UMR 7188, CNRS/MCC/MNHN, 36 rue Geoffroy Saint-Hilaire, 75005 Paris.

Courriel : lattuati@mnhn.fr

\*\* Laboratoire du Centre de Recherche et de Restauration des Musées de France (C2RMF), UMR 171 CNRS, Palais du Louvre. Porte des Lions, 14 Quai François Mitterrand, 75001 Paris.

Courriel : martine.regert@culture.gouv.fr