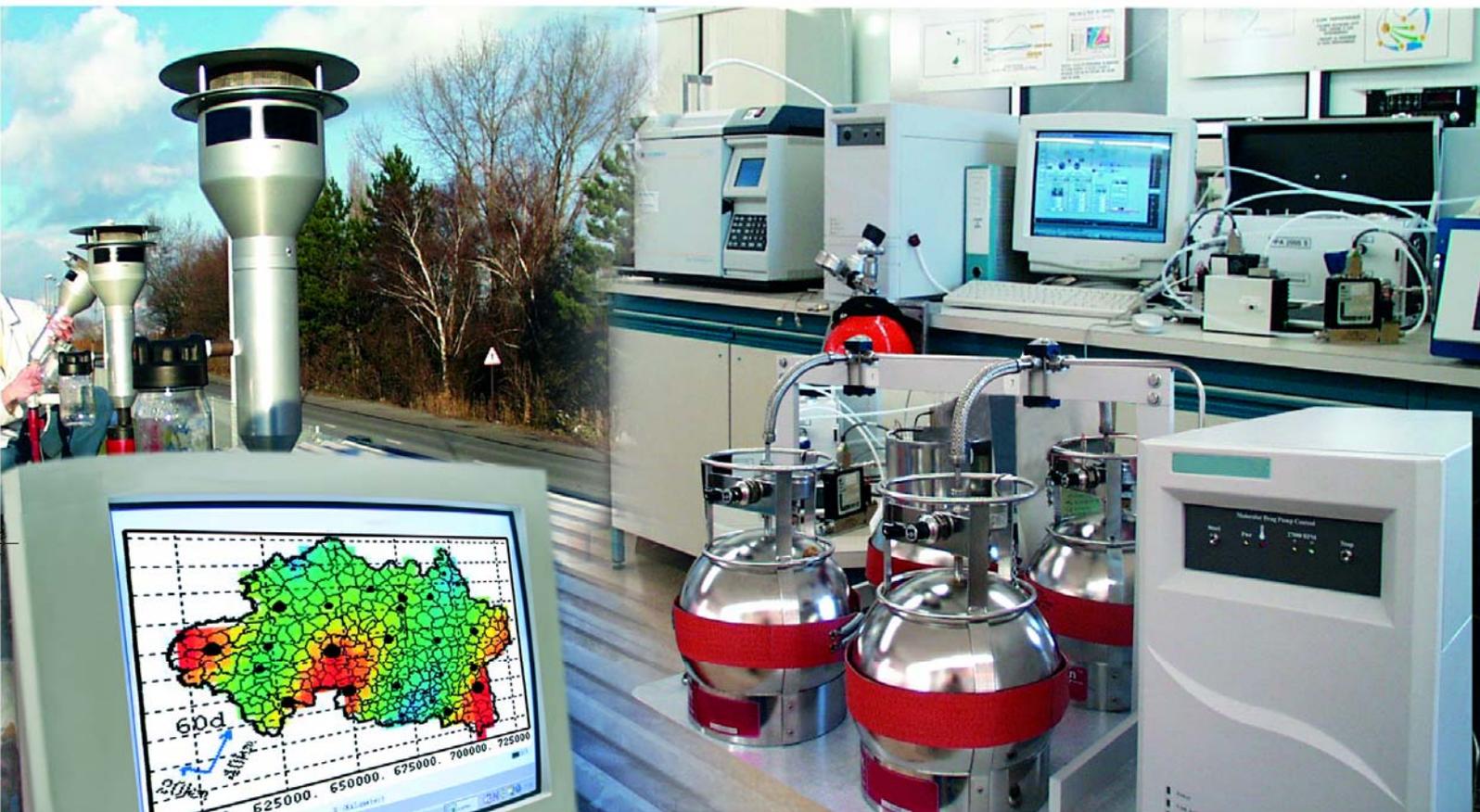




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure du formaldéhyde

**Comparaison de différentes méthodes de prélèvement
des aldéhydes, en présence d'ozone, en conditions
réelles et simulées**

Décembre 2007

Programme 2007

Laura 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, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement durables 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 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.



Comparaison de différentes méthodes de prélèvement des aldéhydes, en présence d'ozone, en conditions réelles et simulées

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Mesure du formaldéhyde

Programme financé par la
Direction des Préventions des Pollutions et des Risques (DPPR)

2007

Auteurs : Stéphanie Rossignol, Sébastien Fable et Laura Chiappini

Ce document comporte 38 pages (hors couverture et annexes).

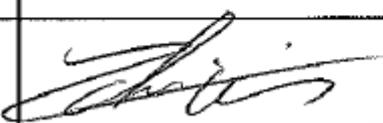
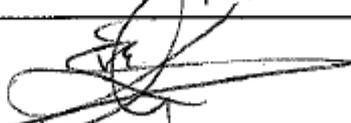
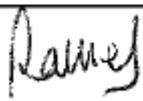
	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	L. CHIAPPINI	E. LEOZ-GARZIANDIA	M.RAMEL
Qualité	Ingénieurs Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ.....	5
2. INTRODUCTION	7
3. PRELEVEMENT ET ANALYSE	8
3.1 Principe du piégeage par DNPH	8
3.2 Prélèvement actif	8
3.3 Prélèvement passif.....	9
3.4 Analyse	11
4. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DES ESSAIS EN ATMOSPHÈRES SIMULÉE ET RÉELLE	12
5. RÉSULTATS DES ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION	13
5.1 Essais en conditions basses (~ 10 µg m ⁻³).....	14
5.1.1 Prélèvement par tubes passifs	14
5.1.2 Prélèvement par tubes actifs	16
5.2 Essais en conditions hautes (~ 25 µg m ⁻³)	19
5.2.1 Prélèvement par tubes passifs	19
5.2.2 Prélèvement par tubes actifs	21
5.2.3 Comparaison des méthodes active et passive	24
5.3 Comparaison débits FSM – FIH	25
5.4 Conclusion des essais en chambre d'exposition.....	26
6. RÉSULTATS DES ESSAIS SUR SITE.....	28
6.1 Présentation du site.....	28
6.2 Méthodologie.....	28
6.3 Résultats	29
6.3.1 Prélèvement actif et emploi du filtre à ozone	30
6.3.2 Prélèvement actif et prélèvement passif : comparaison.....	32
6.3.3 Comparaison des résultats avec les niveaux habituellement mesurés en air intérieur.....	34
7. CONCLUSION.....	35
8. BIBLIOGRAPHIE	37
9. LISTE DES ANNEXES	38

RESUME

Gaz incolore, inflammable et irritant, le formaldéhyde est largement utilisé dans l'industrie, dans des secteurs tels que la papeterie, la photographie, le tannage du cuir, mais également pour la fabrication de colles, d'engrais, de teintures, d'explosifs...

En milieu extérieur, ses émissions peuvent être secondaires, le formaldéhyde étant alors le produit de réaction de photooxydation d'autres COVs (terpènes par exemples), ou primaires, provenant majoritairement des gaz d'échappement.

Les concentrations en formaldéhyde en milieu extérieur sont inférieures d'environ un facteur dix aux concentrations mesurées en air intérieur. Ses sources sont dans ce cas le tabagisme, les éléments d'ameublement en bois aggloméré et, dans une moindre mesure, les cires, peintures et teintures...

Depuis juin 2004, la toxicité de ce composé a été réévaluée à la hausse par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et est ainsi passée de « cancérogène probable » (groupe 2A) à « cancérogène certain chez l'homme » (groupe 1).

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui se propose d'évaluer les artefacts de prélèvement négatifs liés à la présence de l'ozone en induisant une sous-estimation des concentrations en formaldéhyde mesurées, et de comparer différentes techniques de prélèvement possibles, par tube actif et passif, en atmosphère réelle et simulée.

Le but de cette étude est donc de jeter les premières bases d'une méthode de mesure pleinement validée et caractérisée d'un polluant dont le rôle joué dans le domaine la qualité de l'air aussi bien extérieur qu'intérieur et la santé des populations est prédominant et pour lequel la métrologie qui lui est associée est aujourd'hui peu harmonisée au sein des Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (Leoz-Graziandia, 2006).

Les essais menés, en chambre d'exposition et dans un Etablissement Recevant du Public (ERP) ont mis en valeur l'efficacité des filtres à ozone pour le prélèvement actif. Ils ont également révélé les limites de l'emploi des tubes passifs, en particulier en raison de forts niveaux de blancs et la nécessité de préciser les domaines d'utilisation de ces tubes (temps d'exposition, niveaux de concentration...).

1. INTRODUCTION

Composés organiques volatils largement présents dans l'environnement, les aldéhydes exercent un effet nocif sur la santé et jouent un rôle de premier plan dans la pollution photochimique. Parmi eux, le formaldéhyde suscite un intérêt tout particulier de part sa forte toxicité et son omniprésence en de fortes concentrations en air intérieur.

Présent dans de nombreux produits d'usage courant comme les mousses isolantes, les laques, les colles, les vernis, les résines, le papier, la plupart des bois agglomérés, le formaldéhyde suscite des préoccupations grandissantes suite à son classement en tant que polluant cancérigène et ses effets sanitaires avérés (irritation des yeux, des voies respiratoires...).

Il est de plus très réactif dans l'air extérieur et fait ainsi partie des composés précurseurs d'ozone que la Directive n°2002/3/CE relative à l'ozone dans l'air ambiant recommande de surveiller dans un nombre limité de sites.

Par ailleurs, d'une manière générale, les niveaux de concentration mesurés en air intérieur sont de l'ordre de $25 \mu\text{g m}^{-3}$ alors que ceux en air extérieur sont compris entre 1 et $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (Mandin, 2005).

L'Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail (AFSSET), pour répondre au Plan National Santé Environnement (PNSE), vient d'établir des valeurs guides air intérieur (VGAI) pour le formaldéhyde. Ces valeurs, de $50 \mu\text{g m}^{-3}$, applicables sur 2 heures et de $10 \mu\text{g m}^{-3}$ pour une exposition de long terme sont proposées pour protéger des irritations oculaires et nasales. Elles ont également été définies afin de protéger des effets cancérigènes locaux (nasopharynx) (AFSSET and CSTB, 2007).

C'est pourquoi l'étude des concentrations en formaldéhyde en air intérieur et en particulier dans les Etablissements Recevant du Public (ERP) est indispensable pour évaluer les risques sanitaires auxquels sont exposés les individus.

Deux méthodes de référence existent pour la mesure du formaldéhyde en air intérieur, l'une par échantillonnage actif (NF ISO 16000-3) l'autre par échantillonnage passif (NF ISO 16000-4).

Ces prélèvements sont basés sur le piégeage chimique du formaldéhyde par réaction avec un agent dérivatisant imprégné sur la cartouche d'adsorption, la DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine). Ce type de prélèvement est affecté par la présence d'ozone qui, induisant des artefacts négatifs, conduit à la sous-estimation des concentrations en formaldéhyde (Bates et al., 2000).

Les concentrations en ozone dans l'air intérieur pouvant atteindre 20 ppb (Weschler, 2000), ses effets sur la mesure du formaldéhyde peuvent être supposés non négligeables.

Ainsi, cette étude, menée dans la chambre d'exposition de l'INERIS et sur le terrain (dans un ERP), se propose d'évaluer l'influence de l'ozone sur les prélèvements par tubes actifs, imprégnés de DNPH, avec et sans filtres à ozone.

2. PRELEVEMENT ET ANALYSE

2.1 PRINCIPE DU PIEGEAGE PAR DNPH

Le piégeage du formaldéhyde est basé sur le principe de la chimisorption et passe par la réaction de la DNPH, qui imprègne un support solide (silice, fluorisil...), avec les composés carbonylés pour former des hydrazones, comme le montre la Figure 1.

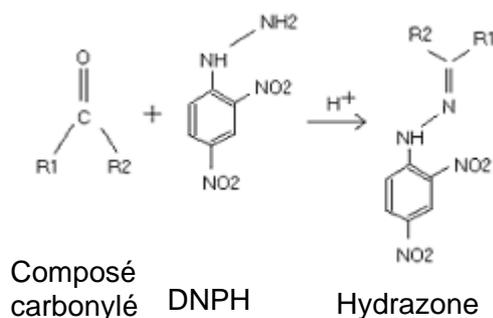


Figure 1 : Principe de chimisorption du formaldéhyde, réaction des composés carbonylés avec la DNPH.

Ce sont les hydrazones ainsi formées qui sont mesurées. Elles réagissent cependant en présence d'ozone, menant ainsi à une sous-estimation des concentrations en composés carbonylés et en formaldéhyde en particulier.

2.2 PRELEVEMENT ACTIF

Les prélèvements peuvent être réalisés en mode actif, c'est à dire par pompage au travers d'une cartouche contenant l'adsorbant. Des cartouches commercialisées par deux fabricants différents sont étudiées: des cartouches de type Sep-Pak® (Figure 2), commercialisées par Waters et des cartouches de type LpDNPH® commercialisée par Supelco (pour info, la boîte de 20 cartouches coûte 250 euros.).

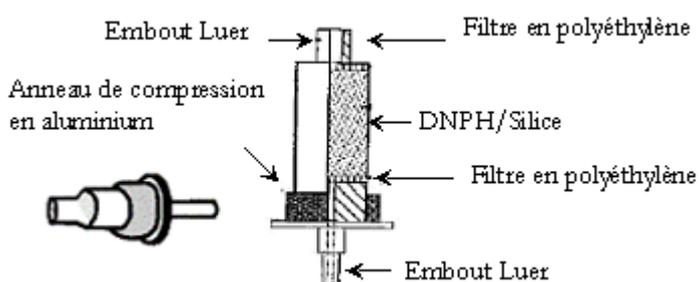


Figure 2 : Schéma (gauche) et photographie (droite) d'une cartouche Sep-Pak®

Les débits de prélèvements sont compris entre 100 ml et 2 litres par minute. Le volume d'air à faire circuler sur la cartouche dépend des concentrations attendues. Il faut se référer au manuel d'utilisation de la cartouche pour choisir le débit de pompage et le temps de prélèvement.

Pour palier les artefacts négatifs liés à la réaction de l'ozone avec les hydrazones, il est possible d'utiliser, en amont des tubes actifs, des pièges à ozone (Figure 3), souvent désignés comme « ozone scrubber », contenant de l'iodure de potassium. Ces pièges ont une capacité de piégeage de l'ozone de 100 ppbv-heure.

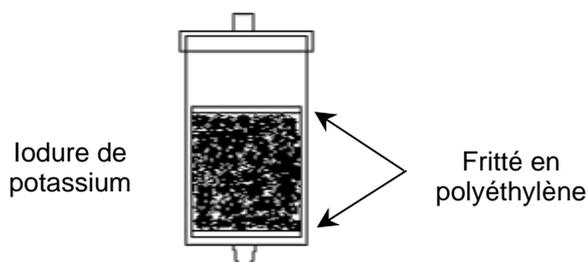


Figure 3 : Schéma d'un piège à ozone (gauche) et photographie d'un piège à ozone placé en amont des tubes de prélèvement actifs (Sep-Pack® et LpDNPH®)

Notons que les filtres à ozone, comme les cartouches de prélèvement Supelco et Waters, sont à usage unique (pour info : 135 euros la boîte de 20 filtres à ozone à usage unique).

2.3 PRELEVEMENT PASSIF

Le prélèvement passif est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiale, de type Radiello (code 165), commercialisés par la Fondation Salvatore Maugieri (FSM). La cartouche code 165 est un filet en acier inoxydable (100 mesh) rempli de fluorisil et revêtu de 2,4-DNPH. Ces cartouches, présentées Figure 4 sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux (code 120-1)

favorisant l'adsorption sur toute la surface du cylindre et non uniquement à son extrémité.

Figure 4 : Photographie d'une cartouche Radiello® code 165 (gauche) et du corps diffusif dans lequel elle doit être introduite pour le prélèvement (droite).



Les temps d'exposition préconisés par la FSM, aussi bien en air intérieur qu'extérieur, vont de 8 heures à 7 jours.

La caractéristique principale du tube à diffusion est sa vitesse de diffusion (ou débit de prélèvement), qui varie avec :

- La nature du composé et de l'adsorbant,
- La concentration et le temps d'échantillonnage,
- La température ambiante lors du prélèvement,

La FSM fournit les valeurs de débits suivantes :

Tableau 1 : Débits de prélèvement sur les tubes Radiello (code 165) à 298 K et 1013 hPa

Composé	Débit (ml min ⁻¹)
Acétaldéhyde	84
Acroléine	33
Benzaldéhyde	92
Butanal	11
Hexanal	18
Formaldéhyde	99
Glutaraldéhyde	90
Isopentanal	61
Pentanal	27
Propanal	39

Le débit de piégeage varie avec la température selon la relation suivante :

$$Q_K = Q_{298} * \left(\frac{K}{298} \right)^{0,35}$$

Où Q_K est la valeur du débit à la température K , Q_{298} correspond à la température de référence de 298 K.

Le débit de piégeage indiqué ne varie ni avec l'humidité dans l'intervalle 15 – 90% ni avec la vitesse de l'air, dans l'intervalle 0,1 et 10 m s⁻¹.

La FSM estime que l'ozonolyse des dérivés hydrazones sur les cartouches Radiello est négligeable pour des concentrations moyennes d'ozone inférieures ou égales à 100 ppb.

Lorsque la concentration moyenne durant l'exposition est supérieure à 100 ppb, les valeurs de débit de piégeage fournies par la FSM, répertoriées dans le Tableau 2, doivent être prises en compte.

Tableau 2 : Valeurs de débits corrigées en fonction de la concentration d'ozone [O₃] en ppb ([O₃] > 100 ppb).

Composé	Débits corrigés (ml min ⁻¹)
Acétaldéhyde	84 – 0,018 [O ₃]
Acroléine	33 – 0,027 [O ₃]
Benzaldéhyde	92 – 0,05 [O ₃]
Hexanal	18 – 0,02 [O ₃]
Formaldéhyde	99 – 0,02 [O ₃]
Isopentanal	61 – 0,06 [O ₃]
Pentanal	27 – 0,01 [O ₃]
Propanal	39 – 0,03 [O ₃]

A ce jour, les données pour le butanal ne sont pas connues.

2.4 ANALYSE

Les hydrazones, formées par réaction de la DNPH avec les aldéhydes, fixées sur les cartouches exposées, actives et passives, sont extraites à l'acétonitrile. L'éluat est alors analysé par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détection par spectrométrie UV à une longueur d'onde de 365 nm.

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES DES ESSAIS EN ATMOSPHERES SIMULEE ET REELLE

Une première série d'essais a été menée dans la chambre d'exposition de l'INERIS (annexe I), cylindre en pyrex d'un volume global de 155 L. Cette chambre d'exposition permet de simuler l'atmosphère à étudier dans des conditions expérimentales maîtrisées et répétables tout en s'affranchissant des variations météorologiques et climatiques de l'atmosphère réelle ainsi que de la présence d'interférents. Des paramètres tels que l'humidité, la vitesse de vent, la température et les concentrations en composés à étudier sont ainsi contrôlés.

Les tubes passifs, au nombre de sept dont un laissé dans son emballage en verre en guise de blanc, sont introduits dans l'enceinte de la chambre à l'aide d'un portoir. Les tubes actifs sont quand à eux reliés à la ligne de prélèvement de la chambre via des tuyaux en téflon d'une longueur d'un mètre.

Chaque tube actif est relié à une pompe à vide KNF, réglée à un débit d'aspiration d'environ 1 L min^{-1} . Des compteurs à gaz grand volume, intercalés entre les pompes et les tubes, donnent accès au volume réellement prélevé.

Les prélèvements, aussi bien actifs que passifs, durent 8 heures. Ce temps a été choisi dans la mesure où le but premier de cette étude est d'évaluer l'efficacité des filtres à ozone placés en amont des tubes actifs. Il convient par ailleurs de noter que l'enquête menée en 2006 (Leoz-Graziandia, 2006) avait montré que quelques AASQA travaillaient sur de faibles temps d'exposition des tubes passifs (entre 8 et 40 heures). Il a donc été décidé de tester ces tubes en parallèle des essais réalisés avec les tubes actifs.

Trois séries d'essais ont été menées, à 20°C et 50 % d'humidité relative dans des conditions dites hautes ($\sim 25 \mu\text{g m}^{-3}$ en formaldéhyde) et basses ($\sim 10 \mu\text{g m}^{-3}$) :

- Sans ozone,
- Avec 100 ppb d'ozone ($\sim 200 \mu\text{g m}^{-3}$),
- Avec 20 ppb d'ozone ($\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$),

Lorsque l'ozone est introduit dans la chambre, les prélèvements sur tubes actifs sont testés avec et sans filtre à ozone.

La concentration de 100 ppb correspond à la concentration seuil de fonctionnement des tubes Radiello ainsi qu'à la concentration maximale retenue par les pièges à ozone (paragraphes 2.2 et 2.3). La valeur de 20 ppb correspond au niveau de concentration généralement rencontré en air intérieur (paragraphe 1).

Le formaldéhyde est introduit dans la chambre d'exposition via une bouteille de type B50 fournie par « Air liquide » et consistant en un mélange de formaldéhyde, d'acétaldéhyde, d'aldéhyde propylique, de crotonaldéhyde, benzaldéhyde, hexaldéhyde, N-butyraldéhyde et pentanal à une concentration de 10 ppm. Le tableau ci-dessous récapitule les différentes conditions pour chacune des 10 expériences menées dans la chambre d'exposition.

Tableau 3 : Résumé des 10 expériences en chambre d'exposition avec les différentes conditions de concentrations en formaldéhyde et ozone, et les différents tubes utilisés pour chaque expérience (S : Supelco, W :Waters, F :avec filtre à ozone, SF : sans filtre à ozone, R : Radiello code 165).

	Sans O ₃	Avec O ₃ 100 ppb				Avec O ₃ 20 ppb			
10 µg m⁻³	W W S S + 7 R	W(F)	W(F)	W(SF)	W (SF)	W(F)	W(F)	W(SF)	W(SF)
				+7R				+7R	
		S(F)	S(F)	S(SF)	S(SF)	S(F)	S(F)	S(SF)	S(SF)
25 µg m⁻³	W W S S + 7 R	W(F)	W(F)	W(SF)	W(SF)	W(F)	W(F)	W(SF)	W(SF)
				+7R				+7R	
		S(F)	S(F)	S(SF)	S(SF)	S(F)	S(F)	S(SF)	S(SF)

A la suite de ces essais en chambre d'exposition, une campagne sur site, mettant en œuvre le même type de techniques de prélèvement et d'analyse, a été menée.

Ainsi, après les résultats obtenus à partir des essais en chambre d'exposition, pour toutes les conditions expérimentales présentées au Tableau 3, sera présentée la campagne de terrain, réalisée dans un Etablissement Recevant du Public (ERP).

4. RESULTATS DES ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Les essais présentés ici ont été réalisés avec un mélange gazeux de huit aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, propanal, butanal, pentanal, hexanal, benzaldéhyde, crotonaldéhyde) à 10 ppm. Les concentrations en chacun de ces composés pour les essais à 10 et 25 µg m⁻³ sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4 : Concentrations en aldéhydes théoriquement générées dans la chambre d'exposition pour les deux types d'essais, en condition basse (~10 µg m⁻³) et haute (~25 µg m⁻³).

	ppm	M (g mol ⁻¹)	µg m ⁻³ (1atm 20°C – mélange bouteille)	µg m ⁻³ C basses	µg m ⁻³ C hautes
Formaldéhyde	10	30	12478.4	8	25
Acétaldéhyde	10	44	18301.7	11.7	36.7
Propanal	10	58	24125.0	15.5	48.3
Butanal	10	72	29948.3	19.2	60.0
Pentanal	10	86	35771.5	22.9	71.7
Hexanal	10	100	41594.8	26.7	83.3
Benzaldéhyde	10	106	44090.5	28.3	88.3
Crotonaldéhyde	10	70	29116.4	18.7	58.3

Les concentrations en formaldéhyde sont contrôlées dans la chambre avant le début de chaque essai en réalisant des prélèvements de quelques dizaines de minutes avec un débit de 1 L min⁻¹ sur des cartouches de type Sep Pack, analysées immédiatement après.

4.1 ESSAIS EN CONDITIONS BASSES (~ 10 µg M⁻³)

Une première série d'essai a été réalisée dans des concentrations en aldéhydes représentatives des concentrations typiquement mesurées en air extérieur.

4.1.1 PRELEVEMENT PAR TUBES PASSIFS

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus par analyse des sept tubes Radiello exposés dont un blanc ainsi que la moyenne et l'écart type des masses mesurées pour chaque composé. La masse du blanc a été retranchée aux masses mesurées sur les six échantillons.

Tableau 5 : Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions basses, sans ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et la dispersion sur les 6 tubes exposés (nd : non détecté).

$\mu\text{g m}^{-3}$	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	Rad 5	Rad 6	C généérées	Moyenne	Dispersion (%)
Formaldéhyde	10.32	11.70	6.18	7.28	5.15	7.99	7.02	8.00	7.75	29.86
Acétaldéhyde	20.16	7.37	4.71	3.60	0.84	6.71	4.93	11.73	4.81	49.80
Propanal	4.12	1.94	1.37	1.94	1.66	1.71	3.98	15.47	2.15	44.97
Butanal	37.50	54.26	46.31	41.82	47.70	52.36	45.80	19.20	49.28	9.50
Pentanal	20.89	24.76	28.96	21.30	19.26	22.86	28.62	22.93	24.92	16.16
Hexanal	13.29	42.46	44.06	46.35	40.76	47.35	48.65	26.67	46.09	6.75
Benzaldéhyde	nd	9.85	9.41	8.85	7.95	9.42	9.78	28.27	9.45	7.73

Les résultats obtenus pour l'exposition de ce type de tubes sont similaires pour les essais avec 20 et 100 ppb d'ozone. Les tableaux présentant les concentrations mesurées pour chaque aldéhyde et dans chaque cas sont donnés en annexe II.

Il est en tout premier lieu important de noter les fortes concentrations mesurées dans le blanc, la masse d'aldéhydes qui y est adsorbée étant similaire à celle adsorbée sur les échantillons exposés. Un tel résultat obtenu vis à vis des blancs indiquerait les difficultés liées à l'utilisation des tubes passifs en atmosphères présentant de faibles concentrations, sur 8 heures de prélèvement. Ainsi, les forts niveaux de blanc rendent les résultats de ces essais difficilement exploitables.

4.1.2 PRELEVEMENT PAR TUBES ACTIFS

En ce qui concerne les prélèvements de type actif et pour plus de lisibilité, les tableaux de concentrations obtenues pour chaque aldéhyde à chaque condition, sont donnés en annexe III.

Les résultats sont présentés sous forme de graphique pour mettre en valeur l'influence des filtres à ozone placés en amont des cartouches sur les concentrations en aldéhydes mesurées.

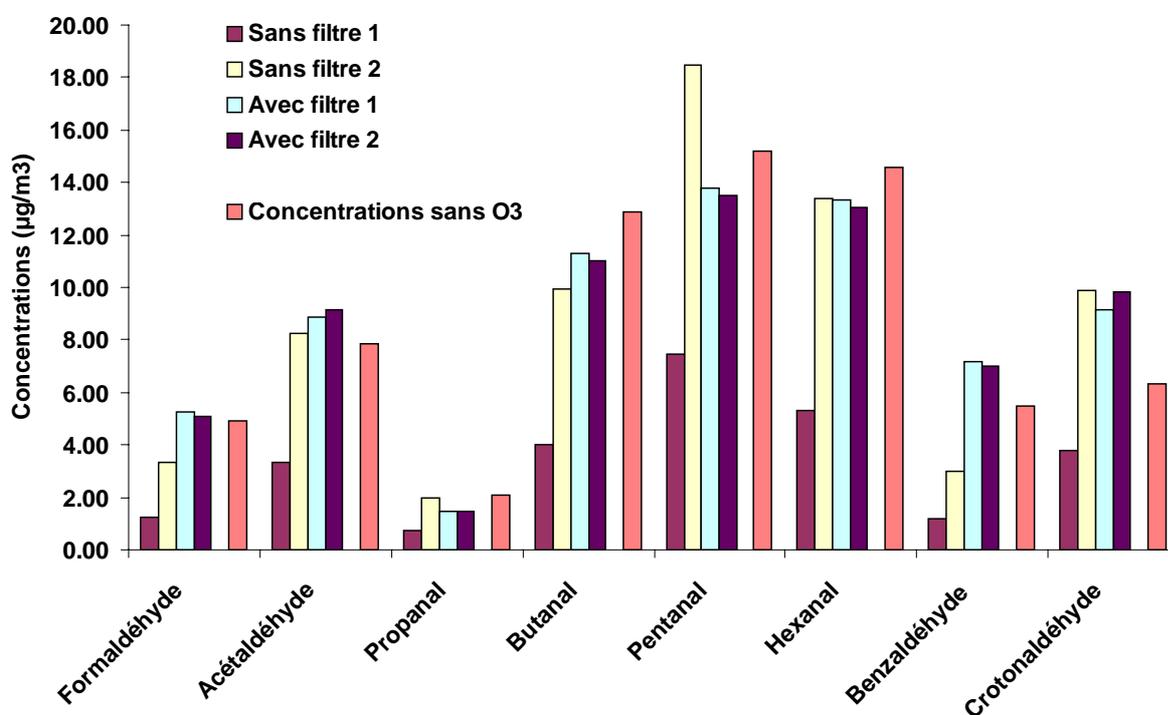


Figure 5 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Waters, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 20 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes basses.

Il est important de noter que les blancs de cartouches sont corrects pour tous les composés avec des niveaux en formaldéhyde le plus souvent inférieurs à la limite de quantification de la méthode ($\sim 0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) ou de l'ordre de $0.2 \mu\text{g m}^{-3}$ et inférieurs aux limites de quantification pour les autres composés.

On observe :

- Une bonne répétabilité des résultats des prélèvements réalisés avec filtre
- Une mauvaise répétabilité des résultats des prélèvements réalisés sans filtre
- Peu de différence entre les concentrations mesurées avec et sans filtre

Le manque de répétabilité des résultats menés sans filtre à ozone met en évidence l'importance de l'utilisation de ces filtres même en présence de faibles concentrations en ozone.

L'efficacité d'un tel filtre est nettement plus visible pour des essais menés avec de fortes concentrations d'ozone ainsi que le montre la figure ci-dessous :

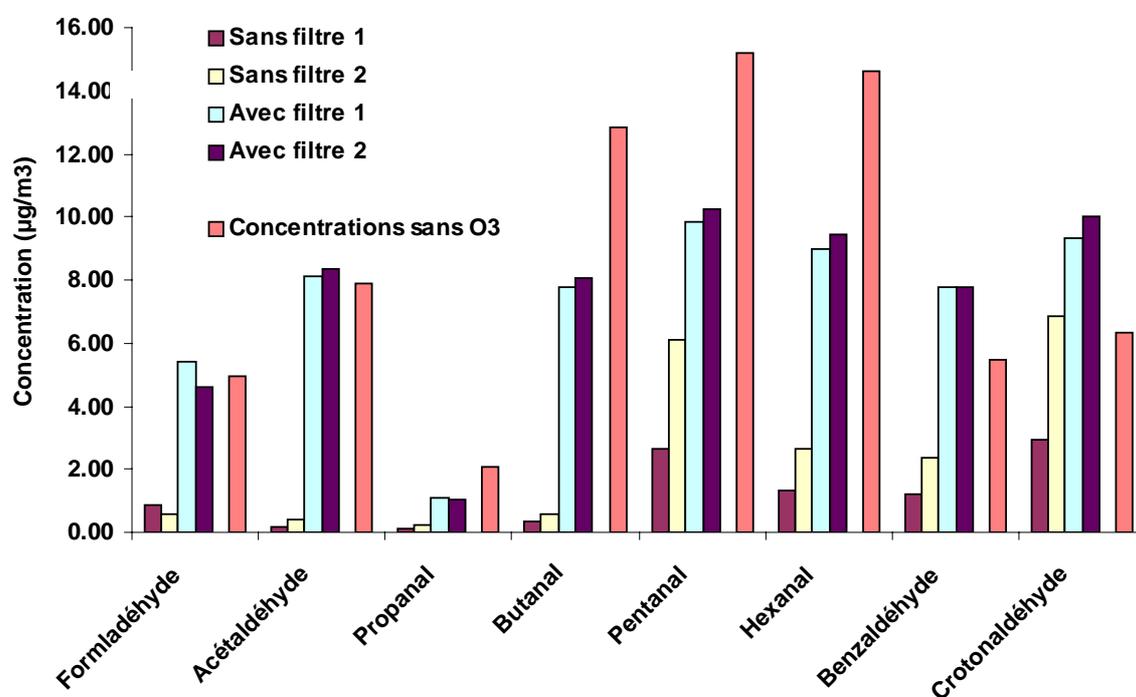


Figure 6 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Waters, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 100 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes basses .

Une très nette amélioration de la répétabilité des résultats peut également être observée dans le cas des prélèvements réalisés avec filtre.

Les mêmes expériences ont été réalisées avec des cartouches de marque Supelco. Les résultats obtenus sont présentés ci-dessous :

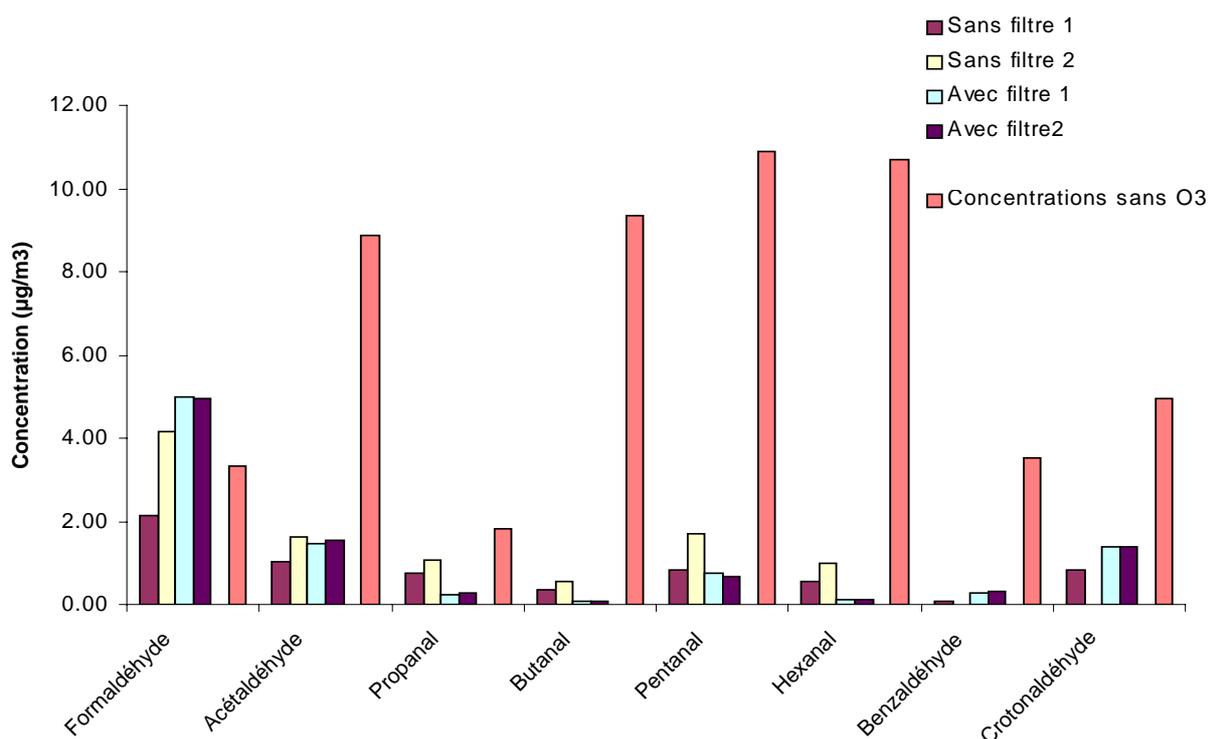


Figure 7 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 20 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes basses .

Notons tout d'abord que les résultats obtenus pour les cartouches de type Supelco conduisent à des concentrations beaucoup plus faibles que celles obtenues avec les cartouches de type Waters, à l'exception du formaldéhyde.

Il est par ailleurs important de remarquer que les concentrations mesurées sur les deux types de cartouches (Waters et Supelco) sont inférieures aux concentrations générées dans la chambre (Tableau 4 et annexe 3). Ceci pourrait s'expliquer par le délai écoulé entre le prélèvement et l'analyse des cartouches (2 mois) en raison d'un problème technique¹, délai pouvant être à l'origine de pertes sur les cartouches (les cartouches ont été conservées à une température de 0°C, mais durant une période supérieure au temps de conservation après échantillonnage conseillé par le fournisseur). Cette perte serait supérieure, pour les cartouches Supelco, à celle subie par les cartouches Waters laissant ainsi supposer que les analytes adsorbés sur cartouches de type Waters se conservent mieux que ceux adsorbés sur les cartouches de type Supelco.

¹ Panne de la chaîne analytique (HPLC)

4.2 ESSAIS EN CONDITIONS HAUTES (~ 25 µg m⁻³)

La même série d'essais a été réalisée dans des conditions de concentrations dites « hautes », environ 25 µg m⁻³, concentrations caractéristiques de conditions communément rencontrées en air intérieur.

4.2.1 PRELEVEMENT PAR TUBES PASSIFS

Les résultats obtenus pour les tubes passifs sont présentés dans le tableau ci-dessous, les résultats en présence d'ozone étant donnés en annexe IV:

Tableau 6 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions hautes, sans ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et la dispersion sur les 6 tubes exposés.

µg m ⁻³	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	Rad 5	Rad 6	C générées	C Moyennes	Dispersion (%)
Formal- déhyde	11.86	28.00	20.31	19.96	21.35	30.27	21.00	25.00	24.08	19.01
Acétal- déhyde	17.87	44.93	36.82	37.44	36.82	43.89	38.28	36.67	40.72	9.33
Propanal	0.00	22.41	22.06	30.75	21.92	22.14	30.44	48.33	25.60	17.53
Butanal	0.00	440.18	441.80	438.56	422.38	427.24	443.42	60	446.80	1.99
Pentanal	10.80	194.35	198.79	189.27	190.54	198.16	188.63	71.67	198.26	2.32
Hexanal	15.20	287.90	288.84	276.68	289.78	289.78	283.23	83.33	293.39	1.82
Benzal- déhyde	0.00	53.01	52.70	52.22	51.43	51.11	53.81	88.33	53.73	1.93

En première lecture, les résultats semblent corrects pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde uniquement, la moyenne des concentrations mesurées étant proche des concentrations de 25 et 40 $\mu\text{g m}^{-3}$ générées dans la chambre. Les écarts par rapport aux concentrations générées sont en effet de 4 et - 10 % respectivement. Cependant, l'observation des résultats des blancs invite à modérer cette première conclusion sur la capacité de la méthode à mesurer les concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde avec justesse. La contribution des blancs aux résultats correspondent en effet à 49 et 44 % respectivement pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Dans le domaine de la qualité de l'air, une méthode de mesure est considérée comme valide si le ratio « mesure/blanc » est supérieur à 10 voire 5 pour de faibles niveaux de concentration. Ce n'est pas le cas ici. Ainsi, pour les conditions opératoires utilisées dans le cadre de cette étude et les niveaux de concentration employés, il semble plus approprié de qualifier la méthode d'indicative.

La reproductibilité sur l'analyse des six tubes est meilleure à 25 $\mu\text{g m}^{-3}$. L'amélioration des résultats par rapport aux mesures réalisées dans les conditions basses de concentration peut s'expliquer par les niveaux des blancs qui, bien qu'élevés, ne sont plus du même ordre de grandeur que ceux mesurés sur les cartouches. Les concentrations mesurées pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont proches des concentrations générées dans la chambre d'exposition. On peut en revanche observer une importante surestimation des concentrations en butanal, pentanal et hexanal entre 90 pour le butanal et 150 % pour le pentanal. En ce qui concerne les concentrations en propanal et benzaldéhyde, elles sont sous-estimées de 60 et 50 % par rapport à la concentration de consigne.

A ce propos, alors que les débits sont donnés par la FSM pour un temps d'exposition de 8 heures à 14 jours, il semblerait, après échange avec la FSM, que leur vérification et validation n'aient été réalisées que pour des périodes d'exposition comprises entre 24 heures et 7 jours. Le débit des composés « à problème » n'est sans doute pas applicable à un temps de prélèvement aussi court (8 heures) et devrait par conséquent être redéfini pour ce temps d'exposition.

Par ailleurs, une étude menée à l'INERIS (Meninghaus et al., 2000) en collaboration avec le Fraunhofer-Institut für Holzforschung (FIH, Braunschweig, Allemagne) a déterminé les débits de prélèvement du butanal, pentanal, hexanal et benzaldéhyde à partir d'essais en chambre d'exposition. Une comparaison des débits donnés par la FSM et de ceux donnés par le FIH est présentée dans la suite de ce rapport (paragraphe 4.3).

4.2.2 PRELEVEMENT PAR TUBES ACTIFS

En ce qui concerne les prélèvements par tubes actifs, les résultats obtenus sont présentés sous forme de diagramme ci-dessous (la totalité des résultats est donnée en annexe V):

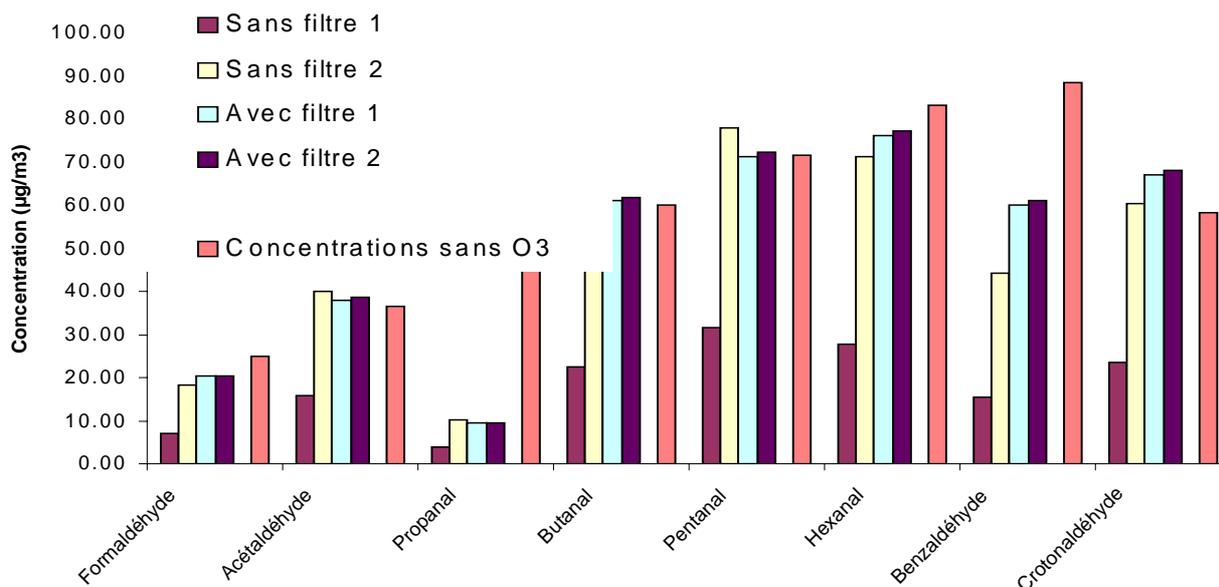


Figure 8 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Waters, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 20 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes hautes

Rappelons que les niveaux de blancs sont corrects pour tous les composés (concentrations en formaldéhyde de l'ordre de $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$).

Comme pour les essais réalisés en conditions dites basses, même si l'influence de l'emploi du filtre n'est pas observable de manière nette d'un point de vue de la réduction des concentrations en aldéhydes mesurées, on peut remarquer une répétabilité des résultats meilleure avec l'emploi d'un filtre à ozone. Notons que dans le cas des essais à $25 \mu\text{g m}^{-3}$, les concentrations mesurées en présence d'ozone sont comparables aux concentrations attendues. En effet, les essais à $25 \mu\text{g m}^{-3}$ ayant été réalisés en dernier, les cartouches ont sans doute moins souffert du retard pris pour l'analyse. On peut ainsi remarquer que les concentrations mesurées, exceptées pour le propanal, sont en bon accord avec les concentrations attendues.

Comme pour les essais réalisés en conditions dites basses et ainsi que le montre le graphique ci-dessous, les résultats sont moins bons pour les cartouches de type Supelco en ce qui concerne l'accord avec les concentrations attendues et la répétabilité des résultats avec l'emploi de filtres à ozone.

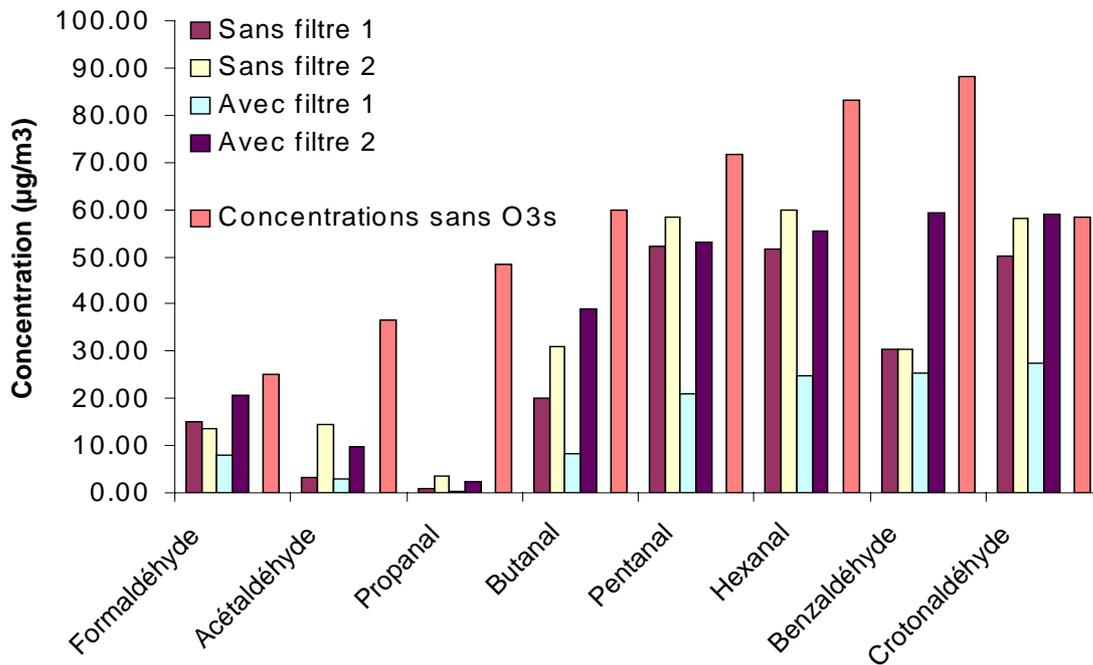


Figure 9 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 20 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes hautes

Les mêmes essais ont été réalisés pour des concentrations en ozone plus élevées. Notons que ces essais ont été réalisés plusieurs mois après les essais précédents. En effet, les essais préliminaires de stabilisation des concentrations en aldéhydes ayant nécessité plusieurs semaines, la bouteille d'étalon s'est vidée avant de pouvoir mener à leur terme la totalité des expériences prévues. Une nouvelle bouteille a donc été commandée au même constructeur, dans les mêmes concentrations et degré de pureté que la précédente. De plus, pour ces essais, les analyses ont pu être menées immédiatement après.

Les graphiques ci-dessous présentent les résultats obtenus pour les deux types de cartouches.

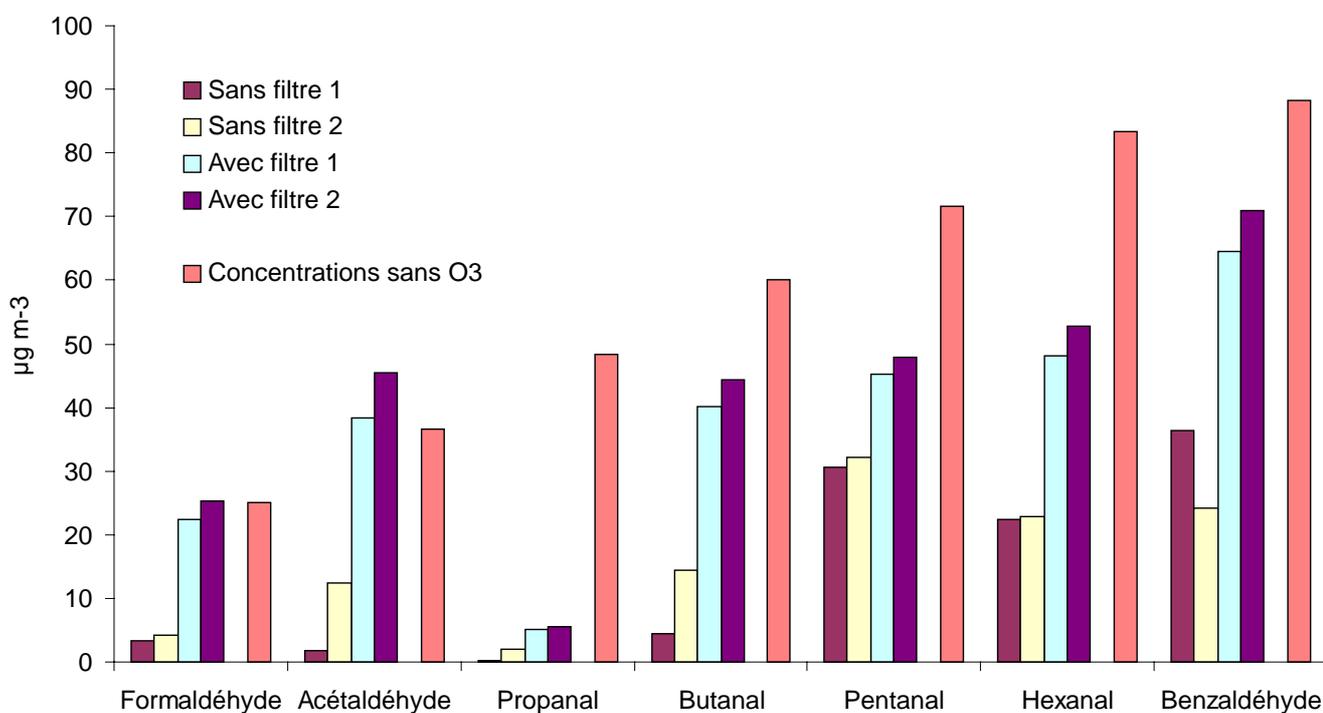


Figure 10 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Waters, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 100 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes hautes

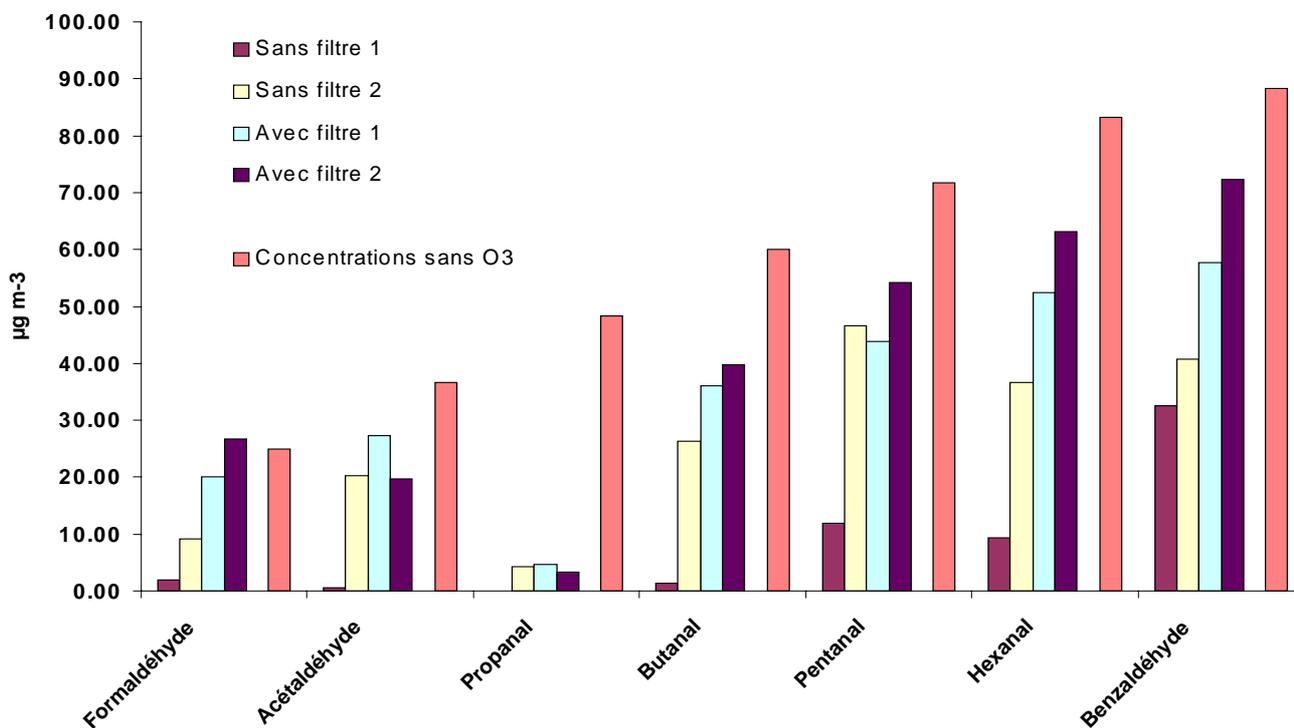


Figure 11 : Concentrations en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco, avec et sans filtre, pour des concentrations en ozone de 100 ppb, dans des conditions de concentration en aldéhydes hautes

L'efficacité des filtres à ozone est clairement mise en lumière par les résultats des deux essais présentés ci-dessus.

L'influence de l'ozone sur les concentrations en aldéhydes mesurées est ainsi plus remarquable pour de fortes concentrations (~100 ppb en ozone).

4.2.3 COMPARAISON DES METHODES ACTIVE ET PASSIVE

Dans le cadre de ces essais, la comparaison entre les résultats obtenus par les deux méthodes, active et passive est donnée. Elle n'a de sens que pour cet essai dans la mesure où aucun doute ne peut être porté sur la conservation des cartouches de prélèvement actif. Les écarts observés dans le cadre des deux autres essais à 25 µg m⁻³ sont donnés en annexe VI. Une constance dans les écarts entre les deux types de cartouche sur l'ensemble des trois essais peut être remarquée.

Tableau 7 : Comparaison des résultats obtenus par cartouches Waters avec filtre à ozone et cartouches Radiello pour l'essai en condition haute (25 µg m⁻³) et 100 ppb d'ozone, par rapport aux concentrations de consigne.

	Consigne (µg m ⁻³)	Waters (µg m ⁻³)	Ecart Waters – Consigne (%)	Radiello (µg m ⁻³)	Ecart Radiello- consigne (%)	Ecart Waters - Radiello (%)
Formaldéhyde	25.00	23.78	5.00	28.04	-11.46	-16.42
Acétaldéhyde	36.70	41.83	-13.07	42.21	-13.97	-0.90
Propanal	48.30	5.30	160.45	13.42	113.03	-86.75
Butanal	60.00	42.30	34.60	306.74	-134.56	-151.53
Pentanal	71.70	46.62	42.39	142.96	-66.39	-101.64
Hexanal	83.30	50.43	49.16	237.61	-96.17	-129.97
Benzaldéhyde	88.30	67.75	26.34	44.60	65.76	41.20

Pour les deux types de prélèvement, les résultats sont en bon accord avec la concentration de consigne pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Pour les prélèvements de type passif cependant, le ratio « mesure/blanc » compris entre 3 et 8 pour les trois essais à 25 µg m⁻³, est peu satisfaisant à ce niveau de concentration et fait de cette méthode une méthode pouvant être qualifiée d'indicative, pour un temps d'exposition de 8 heures.

Les résultats sont par ailleurs nettement moins bons pour les autres aldéhydes, les deux types de prélèvement présentant des tendances inverses. Alors que les prélèvements de type actif se caractérisent par une sous-estimation des concentrations en aldéhydes par rapport aux concentrations de consigne d'environ 50 % (butanal, pentanal, hexanal et benzaldéhyde), les prélèvements de type passif quant à eux présentent de fortes sur-estimations pour ces mêmes composés.

D'une manière générale, les écarts observés par rapport aux concentrations de consigne sont plus importants par prélèvement passif. Les mêmes hypothèses que celles avancées précédemment pour expliquer ces écarts sont envisagées.

Pour approfondir cette hypothèse incriminant les valeurs de débits de prélèvement pour de faibles temps d'exposition, les débits donnés par le fournisseur (FSM) sont comparés aux débits déterminés au cours de l'étude menées au FIH (Meninghaus et al., 2000).

4.3 COMPARAISON DEBITS FSM – FIH

Dans le tableau ci-dessous sont donnés les débits déterminés par la FSM et ceux déterminés par la FIH au cours de l'étude menée par R. Meninghaus (Meninghaus et al., 2000).

Pour que la comparaison des deux débits ait un sens, il est indispensable de connaître les conditions expérimentales des essais en chambre d'exposition. Elles sont données ci-dessous :

FSM : les essais ont été menés à 25 °C, 50 % d'humidité, pour des concentrations comprises entre 15 et 75 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour chaque aldéhyde, entre 24 heures et 7 jours.

FIH : les essais ont été menés à 23 °C, 45 % d'humidité, pour des concentrations comprises entre 281 et 450 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le butanal, 67 et 108 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le pentanal, 134 et 180 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour l'hexanal et 165 et 349 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le benzaldéhyde, pendant 68 heures.

Tableau 8 : Comparaison des débits Fondazione Salvatore Maugeri (FSM) et Fraunhofer-Institut für Holzforschung (FIH)

Composé	Débit FSM (ml min ⁻¹)	Débit FIH (ml min ⁻¹)	Ecart (%)
Benzaldéhyde	92	228	-85.00
Butanal	11	26	-81.08
Hexanal	18	38	-71.43
Pentanal	27	43	-45.71

Les écarts observés entre les deux débits sont importants. Pour évaluer l'impact de ces écarts sur les concentrations en aldéhyde mesurées dans la chambre, les calculs sont effectués avec les deux débits et comparés, pour l'essai réalisé en conditions de concentrations hautes, sans ozone.

Une comparaison des résultats est présentée dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Comparaison des résultats obtenus pour l'essai en conditions hautes, sans ozone, avec les débits FSM et FIH.

	Consigne $\mu\text{g m}^{-3}$	Concentration FSM $\mu\text{g m}^{-3}$	Ecart consigne %	Concentration FIH $\mu\text{g m}^{-3}$	Ecart consigne %
Propanal	48.33	25.60	61.51		
Butanal	60.00	446.80	-152.64	189.03	-103.63
Pentanal	71.67	198.26	-93.80	124.49	-53.86
Hexanal	83.33	293.39	-111.52	138.97	-50.06
Benzaldéhyde	88.33	53.73	48.72	21.68	121.18

Les débits de la FIH réduisent légèrement les écarts par rapport à la concentration de consigne mais ne permettent cependant pas d'obtenir des résultats satisfaisants.

Des paramètres tels que le temps d'exposition semble donc jouer un rôle non négligeable sur le débit de prélèvement des aldéhydes présentés ci-dessus.

4.4 CONCLUSION DES ESSAIS EN CHAMBRE D'EXPOSITION

Les essais en chambres d'exposition qui ont été menés au cours de cette campagne ont balayé différentes conditions de concentrations en aldéhydes, caractéristiques d'air extérieur ($\sim 8 \mu\text{g m}^{-3}$) et intérieur ($25 \mu\text{g m}^{-3}$), de concentration d'ozone (sans ozone, 20 et 100 ppb), de moyen de prélèvement (deux types de cartouches actives, des cartouches passives, avec et sans filtre à ozone).

Malgré un problème technique ayant retardé l'analyse des cartouches et potentiellement généré une perte des composés adsorbés dans le cas des analyses réalisées en conditions basses, plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces travaux :

Prélèvement passif

Pour un temps d'exposition de 8 heures, les cartouches Radiello code 165 donnent de meilleurs résultats en terme de répétabilité dans les conditions de concentrations dites hautes ($\sim 25 \mu\text{g m}^{-3}$ en formaldéhyde) par rapport aux conditions dites basses ($\sim 8 \mu\text{g m}^{-3}$ en formaldéhyde). Ceci peut s'expliquer par le fait que, pour ces concentrations dites basses, les fortes concentrations mesurées dans les blancs, sont similaires à celles mesurées sur les cartouches. Il semble par conséquent préférable de réaliser les prélèvements de telle sorte que les **quantités d'aldéhydes retenues sur les cartouches soient au minimum supérieures d'un facteur 10 aux quantités mesurées sur les cartouches de blanc.**

Ces critères sont habituellement fixés dans le domaine de la qualité de l'air pour déterminer la validité d'une méthode et la justesse des résultats. Les études réalisées montrent que des mesures de quelques dizaines de microgrammes ne sont pas valides pour des temps de prélèvement limités à 8 heures. Une augmentation de ce temps de prélèvement d'un facteur 3 est sans doute nécessaire pour assurer un ratio « mesure/blanc » de 10.

Ainsi, pour des atmosphères peu chargées comme les atmosphères extérieures, il serait préférable de **choisir un temps de prélèvement supérieur à 24 heures.**

Les résultats sur 8 heures présentant des ratio « mesure/blanc » de l'ordre de 2 pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, des sous-estimations pour le propanal et le benzaldéhyde et de fortes sur-estimations pour le butanal, le pentanal et l'hexanal, confirment que l'utilisation de la **méthode de prélèvement par tube passif ne peut être envisagée pour des temps de prélèvement aussi courts et pour de si faibles niveaux de concentration ($\sim 10 \mu\text{g m}^{-3}$).** La méthode de prélèvement par tube passifs ne semble donc pas recommandée pour réaliser des prélèvements de deux heures, temps correspondant à la valeur guide à court terme de $50 \mu\text{g m}^{-3}$; proposée par l'AFSSET.

Prélèvement actif

Les cartouches de type Supelco et de type Waters présentent des résultats différents. Par comparaison entre les résultats d'analyse des cartouches prélevées dans des atmosphères en condition basse (cartouches conservées le plus longtemps avant analyse), et celle prélevées en conditions hautes (cartouches conservées le moins longtemps avant analyse), il semblerait que les cartouches de type **Waters possèdent de meilleures propriétés de conservation dans le temps que les cartouches de type Supelco.**

Pour de faibles concentrations en ozone (~ 20 ppb), l'emploi du **filtre à ozone permet d'améliorer la répétabilité** des résultats.

Pour de fortes concentrations en ozone (~ 100 ppb), l'emploi du **filtre à ozone permet d'optimiser la quantité d'aldéhydes** mesurée en annihilant les artefacts négatifs liés aux réactions d'ozonolyse des hydrazones.

Les conclusions tirées des essais en chambre d'exposition ont permis de définir les conditions de la campagne sur site, présentée dans la suite de ce rapport.

5. RESULTATS DES ESSAIS SUR SITE

5.1 PRESENTATION DU SITE

Le choix du site de mesure s'est porté sur un centre commercial en raison des concentrations élevées qui peuvent y être rencontrées (Loh et al., 2006; Marchand et al., 2006). Deux points de mesure ont été choisis en atmosphère intérieure dans deux bâtiments différents du centre commercial. Un premier point a été choisi au cœur d'un supermarché, à proximité du rayon de matériel audiovisuel, au plus loin des systèmes d'aération.

Le deuxième point a été disposé dans un magasin de meubles, le mobilier ayant été identifié comme un émetteur de formaldéhyde (Loh et al., 2006), également au plus loin des systèmes de ventilation. Compte tenu de l'éloignement des deux bâtiments, magasin de meubles et supermarché, deux points ont été placés pour évaluer les concentrations extérieures en aldéhydes, un à l'arrière du supermarché, l'autre sur le parking devant le magasin de meubles.

5.2 METHODOLOGIE

Quatre points de mesure ont été choisis, deux en intérieur et deux en extérieur, points pour lesquels seuls des tubes passifs, Radiello code 165, ont été utilisés.

Au niveau de chacun des deux points intérieurs, sont installées deux cartouches de type Waters, l'une avec filtre à ozone, l'autre sans. Le choix des cartouches s'est porté préférentiellement sur les cartouches de type Waters suite aux conclusions énoncées précédemment (chapitre 4.4). Une seule cartouche avec et sans filtre a été employée dans la mesure où la répétabilité des résultats pour ce type de support a été prouvée au cours de ces essais en chambre.

Egalement, en chaque point intérieur, des cartouches Radiello code 165 ont été exposées pendant 8 et 24 heures pour vérifier l'hypothèse selon laquelle les sur et sous-estimations des concentrations en certains aldéhydes observées au cours des essais en chambre seraient liées à la non adéquation du débit donné par la FSM pour un temps de prélèvement inférieur à 24 heures.

Pour vérifier les résultats obtenus sur les cartouches Radiello exposées pendant 24 heures, des prélèvements sur cartouches Waters ont été mis en œuvre en parallèle, pendant 8 heures tout d'abord, puis les 16 heures restantes. La somme des masses obtenues sur les cartouches Waters exposées pendant 8 puis 16 heures donne accès à la concentration en aldéhydes pendant les 24 heures d'exposition des cartouches Radiello.

Les photographies ci-dessous présentent les dispositifs de prélèvement dans la grande surface et dans le magasin de meubles. Une troisième photographie (C) montre les systèmes de prélèvement Radiello.

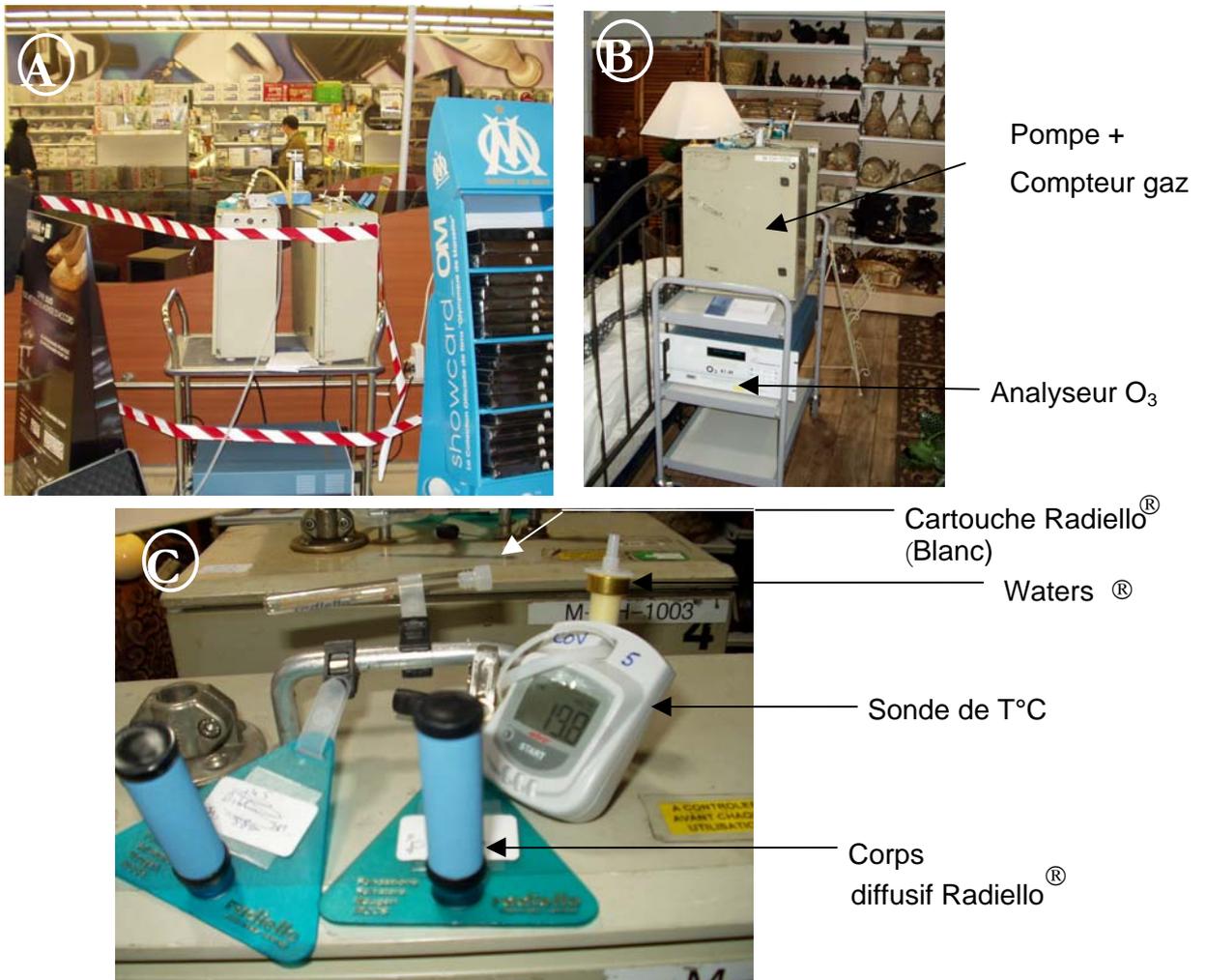


Figure 12 : Dispositifs de prélèvement A : dans la grande surface B : dans le magasin de meuble et C : détails.

5.3 RESULTATS

Les résultats de cette campagne seront présentés en trois temps.

Les deux premières parties comportent un aspect purement métrologique avec tout d'abord l'influence du filtre à ozone sur les concentrations en aldéhydes mesurées puis la comparaison entre les résultats obtenus par tubes actifs et passifs. Enfin, une troisième partie examine les niveaux de concentration obtenus dans les deux types de milieu (supermarché et magasin de meuble) et les compare aux niveaux habituellement rencontrés en air intérieur.

Notons par ailleurs que les concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde mesurées en extérieur, devant le supermarché et le magasin de meubles sont restées, au cours des trois jours de campagne, de l'ordre de $3.5 \mu\text{g m}^{-3}$ et $0.4 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivement. Les concentrations des autres aldéhydes étaient négligeables.

5.3.1 PRELEVEMENT ACTIF ET EMPLOI DU FILTRE A OZONE

Pour évaluer l'impact de l'ozone sur la métrologie des aldéhydes, des prélèvements avec et sans filtre à ozone ont été réalisés. Des analyseurs d'ozone ont été installés pour suivre en continu les concentrations en oxydant au cours du temps.

Cependant, un problème de connexion informatique ne nous a pas permis de récupérer les données enregistrées par ces analyseurs. Les concentrations en ozone ont cependant régulièrement été relevées et semblent être restées, sur les trois jours, inférieures à 10 ppb.

Tableau 10 : Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en aldéhydes mesurées dans le Supermarché par la méthode active (en vert les prélèvements pour lesquels il existe une différence avec et sans filtre). Pour chaque jour : colonne gauche = prélèvement 8h, colonne droite 16h

	1er jour				2ème jour				3ème jour			
	8 h	16 h										
	Sans filtre	Avec filtre										
Formaldéhyde	14.03	12.95	4.94	10.24	11.48	10.99	10.56	9.90	11.45	14.97	10.43	10.81
Acétaldéhyde	99.45	101.53	28.59	67.67	60.18	60.69	72.23	73.41	89.21	112.81	81.33	92.60
Propanal	2.10	2.25	0.74	1.87	0.72	0.83	1.21	1.44	1.69	2.75	1.49	1.84
Butanal	2.68	2.65	0.75	1.73	1.52	1.58	1.51	1.53	2.37	2.94	2.13	2.22
Pentanal	2.17	1.96	0.76	1.82	1.42	1.62	1.62	1.47	1.58	1.95	1.61	1.54
Hexanal	6.84	6.99	2.63	6.17	4.02	4.16	5.62	5.55	5.08	6.43	6.71	6.16
Benzaldéhyde	1.50	1.50	0.55	1.25	1.05	1.07	1.28	1.28	1.23	1.54	1.45	1.44

Même si les concentrations en ozone semblent être restées faibles (< 10 ppb), des différences significatives sont observables pour certains prélèvements surlignés en vert dans le Tableau 10. Cette observation illustre à nouveau l'intérêt de l'emploi d'un filtre à ozone même pour de faibles concentrations en cet agent oxydant.

Le même travail a été réalisé pour les échantillons disposés dans le magasin de meubles (Tableau 11). Curieusement, seules les concentrations en formaldéhyde sont impactées par la présence d'ozone lorsque aucun filtre n'est utilisé. Il nous est difficile d'expliquer ce phénomène dans la mesure où les expériences en chambre d'exposition et les résultats de la campagne dans le supermarché montrent une influence égale de l'ozone sur les concentrations de tous les aldéhydes étudiés. Les niveaux de concentration en formaldéhyde étant plus élevés dans le magasin de meubles, une plus grande réactivité de l'hydrazone

formée par réaction du formaldéhyde avec la DNPH vis à vis de l’ozone par rapport aux autres aldéhydes pourraient être invoquée.

Tableau 11 : Concentrations ($\mu\text{g m}^{-3}$) en aldéhydes mesurées dans le magasin de meuble par la méthode active (en vert les prélèvement pour lesquels il existe une différence avec et sans filtre). Pour chaque jour : colonne gauche = prélèvement 8h, colonne droite 2h

	1er jour				2ème jour				3ème jour			
	Sans filtre	Avec filtre										
Formaldéhyde	34.33	67.26	34.21	47.07	28.78	50.57	29.40	42.58	25.11	43.79		
Acétaldéhyde	5.42	5.82	5.86	5.99	5.48	5.88	5.43	5.71	4.15	4.69		
Propanal	0.86	0.99	0.86	0.68	0.63	0.74	0.66	0.61	0.74	0.79		
Butanal	0.99	1.03	0.93	1.02	0.89	0.99	0.93	1.04	0.67	0.84		
Pentanal	1.72	1.73	1.57	1.70	1.48	1.62	1.66	1.72	1.36	1.41		
Hexanal	5.53	6.01	5.43	5.78	5.08	5.53	5.23	5.58	4.22	4.69		
Benzaldéhyde	2.53	2.89	2.07	2.38	2.20	2.58	2.38	nd	1.88	2.23		

En vue d’une comparaison des résultats obtenus par la méthode active avec les résultats obtenus par la méthode passive, la moyenne des données avec et sans filtre sera considérée lorsqu’il n’y a pas de différence significative entre les deux.

Dans le cas contraire, la concentration obtenue avec filtre sera considérée pour la comparaison avec les tubes Radiello.

Notons que dans le cas des prélèvements menés dans le magasin de meubles, le 2^{ème} prélèvement sur Waters pour compléter le 1^{er} de 8 heures et accéder à la concentration sur 24 heures n’a pu être réalisé correctement et n’a duré que 2 heures. En effet, le système électrique était coupé durant la nuit et les pompes se sont arrêtées à chaque fois à la fermeture du magasin. Aucune valeur n’est d’ailleurs disponible pour le 3^{ème} jour.

Ainsi, seuls les résultats obtenus dans le supermarché seront pris en compte pour la comparaison avec l’échantillonnage passif.

5.3.2 PRELEVEMENT ACTIF ET PRELEVEMENT PASSIF : COMPARAISON

Au terme des essais en chambre d'exposition, l'hypothèse selon laquelle les débits donnés par la FSM pour des prélèvements de 8 heures ne seraient pas corrects a été formulée. Pour la corroborer et mettre en évidence une éventuelle amélioration des résultats avec un temps de prélèvement de 24 heures, des prélèvements actifs et passifs, pendant 8 et 24 heures ont été menés en parallèle.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ci-après (Tableau 12) en comparaison avec les écarts Radiello-Waters observés au cours des expériences menées en chambre d'exposition.

Comparaison résultats 8h « terrain-chambre »

D'une manière générale, les écarts obtenus en chambre d'exposition (paragraphe 4.2, Tableau 7) et sur le terrain (supermarché) entre les résultats donnés par les tubes passifs et actifs sont comparables. Ainsi peut on noter une sur-estimation des concentrations en aldéhydes par les tubes Radiello par rapport aux Waters. Ces sur-estimations peuvent atteindre 150 % dans le cas du butanal. En ce qui concerne le formaldéhyde, les sur-estimation des Radiello par rapport au Waters sont plus importantes dans le cadre des essais sur site (environ 30 %) que dans les cadre des essais en chambre (~20 %).

Ce sont ces importantes sur-estimations par rapport aux concentrations de consigne observées au cours des essais en chambre d'exposition qui avaient suggéré la réalisation d'essais sur 24 heures pour observer une éventuelle modification des débits de prélèvement sur les tubes passifs.

Comparaison résultats « terrain » 8h – 24 h

Des modifications significatives des écarts de concentrations entre les tubes passifs et actifs ne sont pas observables lorsque l'on passe d'une exposition de 8 heures à 24 heures. Seuls le benzaldéhyde et le propanal semblent présenter une légère réduction des écarts entre actif et passif.

Ces observations sont en accord avec les observations faites au cours des essais en chambre d'exposition qui avaient conclu à une mauvaise adéquation entre le débit donné par la FSM pour des prélèvements de 8 heures et le débit réel. Seules de très faibles améliorations sont observables pour des prélèvements de 24 heures.

La persistance des écarts soulignent l'importance de redéfinir ces débits en fonctions des durées d'exposition.

Tableau 12 : Comparaison ($\mu\text{g m}^{-3}$) des résultats Waters – Radiello sur 8 et 24h (sont donnés, pour 8 et 24h, les écarts en % et pour rappel l'écart obtenu en chambre d'exposition, chapitre 4.2, résultats à $25 \mu\text{g m}^{-3}$ sans ozone)

1er jour							
	Sep Pack 8h	Radiello 8h	Ecart	Sep Pack 24h	Radiello 24h	Ecart	Ecart Chambre
Formaldéhyde	13.49	19.08	-34.28	11.35	15.66	-31.95	-18.04
Acétaldéhyde	100.49	149.92	-39.48	81.52	107.15	-27.17	-57.18
Propanal	2.18	3.40	-43.93	2.03	2.93	-36.52	-108.89
Butanal	2.67	17.35	-146.74	2.11	12.67	-142.95	-155.95
Pentanal	2.07	7.44	-113.02	1.88	4.37	-79.66	-97.81
Hexanal	6.92	23.44	-108.86	6.51	20.05	-101.99	-121.79
Benzaldéhyde	1.50	0.98	41.41	1.35	0.93	36.52	-28.93
2ème jour							
	Sep Pack 8h	Radiello 8h	Ecart	Sep pack 24h	Radiello 24h	Ecart	Ecart Chambre
Formaldéhyde	11.23	16.61	-38.62	10.58	15.30	-36.51	-18.04
Acétaldéhyde	60.44	93.98	-43.44	68.67	99.25	-36.42	-57.18
Propanal	0.77	2.18	-95.12	1.14	2.51	-75.29	-108.89
Butanal	1.55	12.54	-156.05	1.53	11.89	-154.40	-155.95
Pentanal	1.52	4.72	-102.67	1.53	3.90	-87.06	-97.81
Hexanal	4.09	14.15	-110.24	5.08	17.96	-111.75	-121.79
Benzaldéhyde	1.06	1.38	-26.60	1.20	1.22	-1.67	-28.93
3ème jour							
	Sep Pack 8h	Radiello 8h	Ecart %	Sep Pack 24h	Radiello 24h	Ecart %	Ecart Chambre
Formaldéhyde	13.21	17.06	-25.44	12.12	17.06	-33.87	-18.04
Acétaldéhyde	101.01	133.52	-27.72	98.97	133.52	-29.72	-57.18
Propanal	2.22	2.91	-26.83	2.13	2.91	-31.03	-108.89
Butanal	2.65	14.62	-138.57	2.45	14.62	-142.70	-155.95
Pentanal	1.76	4.06	-79.00	1.67	4.06	-83.68	-97.81
Hexanal	5.75	20.51	-112.36	6.24	20.51	-106.67	-121.79
Benzaldéhyde	1.39	1.27	8.64	1.47	1.27	14.64	-28.93

5.3.3 COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES NIVEAUX HABITUELLEMENT MESURES EN AIR INTERIEUR

Les séries de prélèvement menées dans les deux types d'environnement, supermarché et magasin de meubles, conduisent à deux observations majeures :

La première concerne les niveaux de formaldéhyde mesurés dans le magasin de meubles ($\sim 40 \mu\text{g m}^{-3}$), trois fois plus élevés que ceux dans le supermarché ($\sim 14 \mu\text{g m}^{-3}$). Ces premiers niveaux sont de l'ordre du percentile 95¹ des concentrations en formaldéhyde retrouvées dans le parc de logements (résidences principales) de France métropolitaine (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) 2006) (moyenne sur 7 jours) et à ceux mesurés par Loh et al., 2006 dans un magasin de meubles au Etats Unis. Ces concentrations plutôt élevées confirment le fort potentiel émissif en formaldéhyde des matériaux de construction et de décoration.

La deuxième observation concerne les concentrations en acétaldéhyde mesurées en un point du supermarché. Ces concentrations, d'environ $100 \mu\text{g m}^{-3}$, sont plus de 3 fois supérieures aux concentrations mesurées dans les logements par l'OQAI (Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) 2006) et 4 fois plus que celle mesurées par Marchand et al., 2006 dans les galeries d'un centre commercial strasbourgeois. Les sources les plus importantes d'acétaldéhyde sont le tabagisme et la photochimie. Ces sources ne permettent pas d'expliquer les fortes concentrations en acétaldéhyde mesurées, dans le cadre de cette campagne, en un point du supermarché.

L'acétaldéhyde est classé cancérigène probable pour l'homme par l'US-EPA (Environmental Protection Agency, 1991).

Les concentrations mesurées dans le centre commercial sont inférieures à la Valeur Moyenne d'Exposition professionnelle (VME) française de 180mg m^{-3} pour 8 heures par jour d'exposition (INRS, 2004). Notons que cette VME est largement supérieure à la Concentration de Référence pour une exposition chronique par inhalation (RfC : inhalation reference concentration) de $9 \mu\text{g m}^{-3}$ proposée par l'US-EPA (Environmental Protection Agency, 1991).

Il est également intéressant de comparer ces niveaux de concentrations à la Valeur Guide Air Intérieur de $200 \mu\text{g m}^{-3}$ proposée par le projet INDEX (INDEX, 2005).

¹ 95% des logements ont des teneurs inférieures à la valeur donnée ou 5% sont supérieurs à cette valeur

6. CONCLUSION

Cette étude, menée à la fois en atmosphère simulée et en atmosphère réelle, s'est essentiellement focalisée sur la métrologie des aldéhydes par méthodes active et passive, en tenant compte des artefacts éventuels liés à la présence d'ozone. Le précédent rapport avait en effet mis en évidence l'hétérogénéité des pratiques de prélèvement de ces composés au sein des réseaux de mesure.

D'un point de vue uniquement métrologique, les différents essais menés aussi bien sur le terrain dans un établissement recevant du public, qu'en chambre d'exposition mènent aux mêmes conclusions :

- **La présence d'ozone à de fortes concentrations** (~100 ppb) induit d'importants artefacts négatifs conduisant ainsi à une sous-estimation des concentrations en aldéhydes. **L'emploi d'un filtre** à ozone en amont d'un prélèvement de type actif est donc **indispensable**.
- **La présence d'ozone à de faibles concentrations** (~10 ppb – niveaux rencontrés en air intérieur) altère la **reproductibilité** des résultats. Il est donc nécessaire d'employer un tel filtre, même pour de faibles concentrations en ozone.
- **Les cartouches Radiello code 165** ne sont **pas adaptées à des prélèvements de courte durée dans des atmosphères peu chargées** en aldéhydes compte tenu des **niveaux de blanc élevés** (voir tableau en annexe VII).
- Il est ainsi conseillé de réaliser les prélèvements de telle sorte que les quantités d'aldéhydes retenues sur les cartouches soient très supérieures aux quantités mesurées sur les blancs. **Il conviendrait, pour une mesure correcte, de fixer un ratio « mesure/blanc » de 10** (par exemple, compte tenu des niveaux de blanc, une mesure du formaldéhyde par tube passif sur 8 heures n'est pas conseillée pour des concentrations inférieures à $50 \mu\text{g m}^{-3}$).
- Les débits de prélèvement des cartouches Radiello code 165 donnés par la FSM ne semblent pas adaptés à des prélèvements de 8 et 24 heures particulièrement pour les butanal, pentanal et hexanal pour lesquels les concentrations sont fortement sur-estimées.
- Les débits de prélèvement sur les cartouches Radiello code 165 semblent dépendre du temps d'exposition. Des essais en chambre paraissent nécessaires pour déterminer ces débits en fonction du temps d'exposition et éventuellement d'autres paramètres dont ils dépendent tels la concentration en aldéhydes, la température...
- **Des écarts entre 20 et 30 % sont observés entre les résultats donnés par les tubes passifs et les tubes actifs pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde** (les écarts étant encore plus importants pour les autres aldéhydes). Cette observation suggère à nouveau la nécessité de définir parfaitement les domaines d'utilisation des cartouches passives.

Du point de vue de l'exposition des populations, les essais menés dans le centre commercial ont confirmé:

- La forte capacité d'émission de formaldéhyde des matériaux de construction et des meubles, des concentrations ponctuelles de $40 \mu\text{g m}^{-3}$ environ ayant été mesurées dans le magasin de meubles.

Ils ont également mis en lumière :

- Les fortes concentrations en acétaldéhyde mesurées en un point de prélèvement dans le supermarché, de l'ordre de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, largement supérieures aux concentrations habituellement mesurées en air intérieur ($\sim 30 \mu\text{g m}^{-3}$).
- La nécessité de surveiller les concentrations en aldéhydes en air intérieur, concentrations pouvant atteindre des valeurs élevées et ainsi de se doter de techniques pratiques et faciles à mettre en œuvre pour évaluer l'exposition des populations. Il semble pour ce faire intéressant de valider au mieux les conditions de l'emploi des tubes passifs, simples d'utilisation et pratiques à installer chez les particuliers et dans les commerces de part leur autonomie et leur discrétion.
- Les différences d'émissions en fonction des milieux intérieurs et des matériaux (les concentrations en formaldéhyde sont différentes dans le supermarché et le magasin de meubles). Il serait à ce propos judicieux d'étudier ce type de variations en fonction des milieux, des conditions de température, des concentrations en ozone (les aldéhydes sont formés par ozonolyse des alcènes), de la photochimie... l'emploi pour ce faire d'analyseurs automatiques semble approprié.

Perspectives 2008 :

- Pour définir les domaines de validité des tubes passifs, des essais seront menés en 2008 sur des temps d'exposition plus longs et dans des conditions de concentrations supérieures à $25 \mu\text{g m}^{-3}$, les concentrations en air intérieur étant souvent supérieures à cette valeur.
- Un état de l'art des techniques de mesure du formaldéhyde en continu devrait être mené et des tests de validation de tels appareils réalisés à la fois en atmosphères réelle et simulée

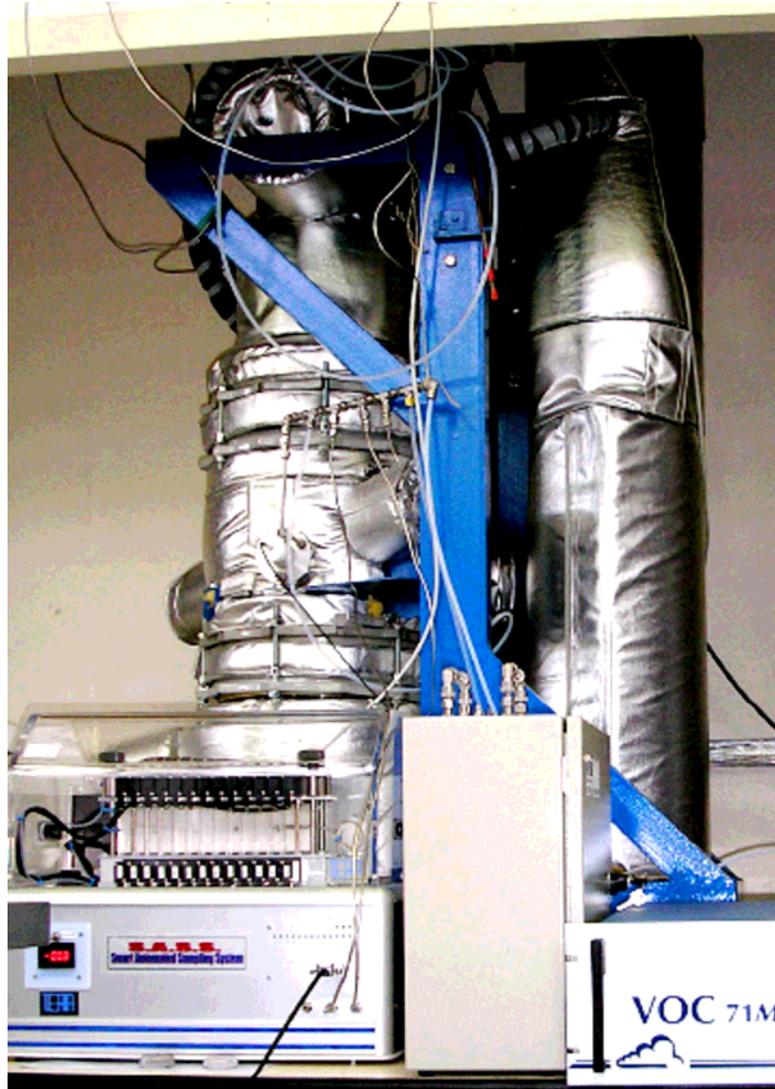
7. BIBLIOGRAPHIE

- AFSSET and CSTB, (2007) "Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde", *Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, en partenariat avec le Centre scientifique et technique du bâtiment, 83 pages*, <http://www.afsset.fr>, **Rubriques/Les activités scientifiques/Les milieux de vie/Air/Air intérieur :valeurs guides:**
- Bates, M.S., Gonzalez-Flesca, N., Sokhi, R. and Cocheo, V., (2000) "Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation", *Environmental monitoring and assesment*, **65**:89-97.
- Environmental Protection Agency, (1991) "Integrated Risk Information System : Acetaldehyde (CASRN 75-07-0)", *Last update October 1, 1991, Available from www.epa.gov/iris/subst/0290.htm:*
- INDEX, (2005) "Final Report. Critical Appraisal of the Setting and Implementation of Indoor Exposure Limits in the EU: The INDEX Project", *European Commission, Joint Reseach Centre (JRC), Institute for Health and Consumer Protection, Physical and Chemical Exposure Unit.*,
- Leoz-Graziandia, E., (2006) "Comparaison de différentes techniques de prélèvement du formaldéhyde en présence d'ozone", *Rapport LCSQA (Etude 22: COV toxiques)*, **DRC_06_74758_AIRE_800:**
- Loh, M.M. et al., (2006) "Measured concentrations of VOCs in several non-residential microenvironments in the United States", *Environmental Science & Technology*, **40**:6903-6911.
- Mandin, C., (2005) "Formaldéhyde: état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés", *Rapport LCSQA, DRC_05_65005_ERSA_242:*
- Marchand, C., Bulliot, B., Le Calvé, S. and Mirabel, P., (2006) "Aldehyde measurments in indoor environments in Strasbourg (France)", *Atmospheric Environment*, **40**:1336-1345.
- Meninghaus, R., Gonzalez-Flesca, N. and Cicoella, A., (2000) "Etude de l'exposition totale de populations urbaines aux aldéhydes", *Rapport LCSQA, DRC_01_20890_ERSA_26:*
- Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, (2006) "Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français", *Available:*
http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite_air_interieur_oqai_2006.pdf,
- Weschler, C.J., (2000) "Ozone in Indoor Environments: Concentration and Chemistry", *Indoor Air*, **10**:269-288.

8. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe I	Photographie de la chambre d'exposition de l'INERIS	1
Annexe II	Résultats obtenus par tubes passifs à 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ 20 et 100 ppb d'ozone	1
Annexe III	Résultats obtenus par tubes actifs à 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ sans ozone, à 10 et 100 ppb d'ozone	2
Annexe IV	Résultats obtenus par tubes passifs à 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ 20 ppb ozone	1
Annexe V	Résultats obtenus par tubes actifs à 25 $\mu\text{g m}^{-3}$ sans ozone, à 10 et 100 ppb d'ozone	2
Annexe VI	Comparaison des résultats obtenus par cartouches Waters et cartouches Radiello	1
Annexe VII	Rapports « mesure/blanc » obtenus au cours des essais en chambre d'exposition et dans le centre commercial, pour le formaldéhyde, en fonction des concentrations mesurées dans l'air ambiant et du temps d'exposition	1
Annexe VIII	Fiche descriptive de l'étude	1

ANNEXE I



Photographie de la chambre d'exposition de l'INERIS

ANNEXE II

Résultats obtenus par tubes passifs à 10 µg m⁻³ 20 ppb d'ozone

Tableau 1 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions basses, avec 20 ppb d'ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et la dispersion sur les 6 tubes exposés.

µg/m ³	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	Rad 5	Rad 6	C générée	Moyenne Radiello	Dispersion (%)
Formaldéhyde	10.32	11.14	6.87	7.37	7.82	7.58	9.84	8.00	8.65	19.83
Acétaldéhyde	20.16	8.26	8.93	6.04	8.04	4.49	9.15	11.73	7.68	24.52
Propanal	4.12	3.51	2.75	2.70	5.26	0.76	4.98	15.47	3.41	49.99
Butanal	37.50	53.57	54.78	55.82	55.99	56.34	53.40	19.20	56.40	2.31
Pentanal	20.89	24.89	23.06	22.65	34.86	25.77	25.84	22.93	26.85	17.04
Hexanal	13.29	49.35	49.55	56.04	55.24	52.05	54.15	26.67	54.09	5.45
Benzaldéhyde	0.00	10.34	10.09	9.66	10.73	9.71	9.81	28.27	10.32	4.14

Tableau 2 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions basses, avec 100 ppb d'ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et l'écart type sur 4 des 6 tubes exposés.

µg/m ³	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	C générée	Moyenne Radiello	Dispersion (%)
Formaldéhyde	10.93	9.83	10.03	10.03	9.83	8.00	10.18	1.15
Acétaldéhyde	21.36	5.93	7.34	7.34	8.99	11.73	7.59	16.90
Propanal	4.37	4.22	4.52	2.76	10.94	15.47	5.75	64.84
Butanal	39.72	60.22	58.57	58.03	51.25	19.20	58.48	6.94
Pentanal	22.13	27.51	36.57	29.74	33.26	22.93	32.59	12.52
Hexanal	14.07	59.78	63.28	58.73	60.42	26.67	62.11	3.21
Benzaldéhyde	0.00	10.50	10.79	10.92	10.74	28.27	11.01	1.61

ANNEXE III

Résultats obtenus par tubes actifs à 10 µg m⁻³ sans O₃

Tableau 3 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions basses, sans ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco 1	Supelco 2	Waters 1	Waters 2	Moyenne Radiello	Concentration générée
Formaldéhyde	2.88	3.81	4.61	5.25	7.55	8
Acétaldéhyde	6.70	11.05	7.50	8.23	4.69	11.7
Propanal	1.56	2.12	1.99	2.19	2.10	15.5
Butanal	8.38	10.30	12.28	13.43	48.04	19.2
Pentanal	9.72	12.09	14.51	15.88	24.29	22.9
Hexanal	9.55	11.83	13.91	15.29	44.94	26.7
Benzaldéhyde	3.71	3.31	4.98	5.97	9.21	28.3
Crotonaldéhyde	4.34	5.58	5.93	6.76	nd	18.7

Résultats obtenus par tubes actifs à 10 µg m⁻³ 20 ppb O₃

Tableau 4 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions basses, avec 20 ppb d'ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco				Waters				Moyenne Radiello	C générée
	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2		
Formaldéhyde	2.13	4.15	5.00	4.94	1.26	3.34	5.25	5.11	8.44	8.00
Acétaldéhyde	1.02	1.61	1.48	1.53	3.31	8.26	8.87	9.13	7.48	11.73
Propanal	0.75	1.05	0.25	0.27	0.71	1.97	1.46	1.45	3.33	15.47
Butanal	0.34	0.55	0.09	0.07	4.01	9.92	11.28	10.99	54.98	19.20
Pentanal	0.84	1.71	0.77	0.66	7.46	18.46	13.76	13.52	26.18	22.93
Hexanal	0.57	0.99	0.14	0.13	5.28	13.42	13.35	13.05	52.73	26.67
Benzaldéhyde	0.08	ND	0.27	0.32	1.17	2.97	7.15	6.98	10.06	28.27
Crotonaldéhyde	0.85	1.81	1.40	1.38	3.77	9.88	9.18	9.85		23.3

Résultats obtenus par tubes actifs à 10 µg m⁻³ 100ppb O₃

Tableau 5 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions basses, avec 100 ppb d'ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco				Waters				Moyenne Radiello	C générée
	Sans filtre 2	Sans filtre 1	Avec filtre 1	Avec filtre 2	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2		
Formal-déhyde	0.43	1.39	6.10	5.80	0.84	0.56	5.39	4.62	9.93	8.00
Acétal-déhyde	0.28	0.35	11.90	11.96	0.18	0.38	8.10	8.35	7.40	11.73
Propanal	0.14	0.14	0.20	0.44	0.12	0.21	1.12	1.02	5.61	15.47
Butanal	0.86	1.12	2.64	2.80	0.32	0.58	7.78	8.03	57.02	19.20
Pentanal	2.96	7.18	4.07	4.47	2.68	6.11	9.86	10.23	31.77	22.93
Hexanal	1.94	5.42	2.66	2.82	1.34	2.65	8.95	9.43	60.55	26.67
Benzal-déhyde	0.89	3.49	8.94	8.68	1.24	2.38	7.75	7.78	10.74	28.27
Crotonal-déhyde	2.18	7.98	11.01	11.50	2.91	6.86	9.34	10.04		23.3

ANNEXE IV

Résultats obtenus par tubes passifs à 25 µg m⁻³ 20ppb ozone

Tableau 6 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions hautes, avec 20 ppb d'ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et la dispersion sur les 6 tubes exposés.

µg/m ³	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	Rad 5	Rad 6	C générée	Moyenne Radiello	Dispersion (%)
Formaldéhyde	8.66	25.47	24.66	26.28	25.47	24.46	28.70	25	25.84	5.98
Acétaldéhyde	5.53	15.38	38.92	40.84	40.36	37.72	42.04	36.7	35.88	28.31
Propanal	0.00	21.48	18.76	19.64	16.46	6.72	21.22	48.3	17.38	31.85
Butanal	0.00	411.31	420.66	433.75	409.44	53.66	450.57	60.0	363.23	41.97
Pentanal	0.00	194.44	201.78	195.17	198.84	199.58	209.11	71.7	199.82	2.66
Hexanal	0.00	276.68	286.40	287.49	276.68	278.84	296.13	83.3	283.70	2.72
Benzaldéhyde	0.00	46.94	49.88	50.79	50.79	48.59	52.63	88.3	49.94	3.95

Résultats obtenus par tubes passifs à 25 µg m⁻³ 100ppb ozone

Tableau 7 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées par tubes Radiello pour l'essai en conditions hautes, avec 100 ppb d'ozone. Sont également données les concentrations dans le blanc, la moyenne et l'écart type sur les 6 tubes exposés.

µg/m ³	Blanc	Rad 1	Rad 2	Rad 3	Rad 4	Rad 5	Rad 6	C générée	Moyenne Radiello	Dispersion (%)
Formaldéhyde	3.98	28.78	29.01	27.84	27.37	27.84	27.37	25	28.04	2.50
Acétaldéhyde	2.21	44.46	44.46	40.87	40.59	41.42	41.42	36.7	42.21	4.21
Propanal	0.00	12.78	12.78	12.78	13.42	14.05	14.69	48.3	13.42	6.02
Butanal	0.00	324.55	324.55	291.68	291.68	314.28	293.73	60.0	306.74	5.28
Pentanal	1.75	146.31	146.31	137.55	137.55	143.69	146.31	71.7	142.96	3.01
Hexanal	0.00	242.21	242.21	255.26	219.00	233.50	233.50	83.3	237.61	5.10
Benzaldéhyde	1.05	47.06	46.27	45.74	41.80	41.80	44.95	88.3	44.60	5.11

ANNEXE V

Résultats obtenus par tubes actifs à 25 µg m⁻³ sans O₃

Tableau 8 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions hautes, sans ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco 1	Supelco 2	Waters 1	Waters 2	Moyenne Radiello	Concentration générée
Formaldéhyde	10.10	13.64	19.93	19.98	24.08	25
Acétaldéhyde	5.91	2.56	36.86	35.75	40.72	36.7
Propanal	2.49	0.71	9.99	9.19	25.60	48.3
Butanal	26.47	21.49	60.17	57.86	446.80	60.0
Pentanal	34.55	50.67	71.44	69.27	198.26	71.7
Hexanal	36.04	58.53	74.14	73.42	293.39	83.3
Benzaldéhyde	30.84	48.16	60.83	58.59	53.73	88.3
Crotonaldéhyde	28.79	48.92	60.52	58.13	nd	58.3

Résultats obtenus par tubes actifs à 25 µg m⁻³ 20 ppb O₃

Tableau 9 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions hautes, avec 20 ppb d'ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco				Waters				Moyenne Radiello	C générée
	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2		
Formaldéhyde	15.07	13.44	7.95	20.68	6.88	18.38	20.29	20.28	25.84	25
Acétaldéhyde	3.17	14.60	2.80	9.78	15.88	39.83	37.80	38.60	35.88	36.7
Propanal	0.85	3.59	0.34	2.27	3.90	10.19	9.49	9.46	17.38	48.3
Butanal	19.93	30.98	8.38	39.05	22.61	59.85	61.00	61.85	363.23	60.0
Pentanal	52.30	58.34	20.82	53.06	31.61	77.87	71.38	72.30	199.82	71.7
Hexanal	51.65	59.95	24.85	55.41	27.74	71.05	76.17	77.36	283.70	83.3
Benzaldéhyde	30.37	30.33	25.38	59.38	15.38	44.26	60.13	61.14	49.94	88.3
Crotonaldéhyde	50.08	58.09	27.36	58.99	23.37	60.43	67.10	68.15		58.3

25 µg m⁻³ 100ppb O₃

Tableau 10 : Concentrations (µg m⁻³) en aldéhydes mesurées sur les cartouches de type Supelco et Waters pour l'essai en conditions hautes, avec 100 ppb d'ozone. Ces valeurs sont comparées aux concentrations moyennes mesurées sur les cartouches Radiello et les concentrations attendues.

µg/m ³	Supelco				Waters				Moyenne Radiello	C attendue
	Sans filtre 2	Sans filtre 1	Avec filtre 1	Avec filtre 2	Sans filtre 1	Sans filtre 2	Avec filtre 1	Avec filtre 2		
Formaldéhyde	2.02	9.21	20.04	26.75	3.44	4.15	22.36	25.21	28.04	25
Acétaldéhyde	0.51	20.36	27.27	19.60	1.67	12.38	38.27	45.39	42.21	36.7
Propanal	0.06	4.25	4.63	3.29	0.32	2.02	5.04	5.55	13.42	48.3
Butanal	1.41	26.24	36.10	39.82	4.44	14.48	40.22	44.37	306.74	60.0
Pentanal	11.80	46.67	43.93	54.18	30.50	32.16	45.24	47.99	142.96	71.7
Hexanal	9.31	36.61	52.41	63.10	22.36	22.74	48.17	52.69	237.61	83.3
Benzaldéhyde	32.61	40.79	57.77	72.34	36.38	24.17	64.59	70.92	44.60	88.3
Crotonaldéhyde	nd		58.3							

ANNEXE VI

Tableau 11 : Comparaison des résultats obtenus par cartouches Waters et cartouches Radiello, pour l'essai en condition haute sans ozone, et par cartouches waters avec filtre à ozone et cartouches Radiello pour les essais en condition haute (25 µg m⁻³) avec 20 et 100 ppb d'ozone, par rapport aux concentrations de consigne.

	25 µg m ⁻³ sans ozone			25 µg m ⁻³ 20 ppb ozone			25 µg m ⁻³ 100 ppb ozone		
	Moyenne Radiello	Moyenne Waters	Ecart (%)	Moyenne Radiello	Moyenne Waters	Ecart (%)	Moyenne Radiello	Moyenne Waters	Ecart (%)
Formal-déhyde	24.08	19.96	-18.74	25.84	20.29	-24.09	28.04	25.00	-16.42
Acétal-déhyde	40.72	36.31	-11.46	35.88	38.20	6.26	42.21	36.70	-0.90
Propanal	25.60	9.59	-90.99	17.38	9.48	-58.87	13.42	48.30	-86.75
Butanal	446.80	59.02	-	363.23	61.43	-142.14	306.74	60.00	-151.53
Pentanal	198.26	70.36	-95.23	199.82	71.84	-94.22	142.96	71.70	-101.64
Hexanal	293.39	73.78	-	283.70	76.77	-114.82	237.61	83.30	-129.97
Benzal-déhyde	53.73	59.71	10.54	49.94	60.64	19.34	44.60	88.30	41.20

ANNEXE VII

Tableau 12 : Rapports « mesure/blanc » obtenus au cours des essais en chambre d'exposition et dans le centre commercial, pour le formaldéhyde, en fonction des concentrations mesurées dans l'air ambiant et du temps d'exposition

	Niveau de concentration	Temps d'exposition	Mesure/Blanc
Chambre d'exposition	8 µg m-3	8 h	2
Chambre d'exposition	8 µg m-3	8 h	2
Chambre d'exposition	8 µg m-3	8 h	2
Chambre d'exposition	25 µg m-3	8 h	3
Chambre d'exposition	25 µg m-3	8 h	4
Chambre d'exposition	25 µg m-3	8 h	8
Centre commercial	20 µg m-3	8 h	6
Centre commercial	20 µg m-3	24 h	12
Centre commercial	40 µg m-3	8 h	11
Centre commercial	40 µg m-3	24 h	33
Centre commercial	15 µg m-3	8 h	5
Centre commercial	15 µg m-3	24 h	12
Centre commercial	40 µg m-3	8 h	10
Centre commercial	40 µg m-3	24 h	32
Centre commercial	15 µg m-3	8 h	5
Centre commercial	15 µg m-3	24 h	13
Centre commercial	40 µg m-3	8 h	12
Centre commercial	40 µg m-3	24 h	30

ANNEXE VIII

THEME GENERAL : METROLOGIE DES POLLUANTS NON REGLEMENTES

Etude n° 20 : Mesure du formaldéhyde

Responsable de l'étude : INERIS

Objectif

L'objectif de cette étude est de préconiser aux AASQA des méthodes fiables pour la mesure du formaldéhyde dans l'air.

Contexte et travaux antérieurs

Le formaldéhyde, aussi bien présent dans les environnements extérieur (circulation automobile) et intérieur (établissements recevant du public, écoles, habitat), la connaissance des expositions suscite des préoccupations grandissantes depuis son classement comme cancérigène certain, en juin 2004. Le formaldéhyde est très réactif dans l'air extérieur, et fait partie des précurseurs d'ozone : il doit donc en outre être surveillé selon la Directive fille. La mesure des concentrations de formaldéhyde dans l'air nécessite la mise en œuvre de méthodes spécifiques et la prise en compte des paramètres pouvant influencer le prélèvement, comme par exemple l'ozone.

Au cours de l'année 2006, les travaux sur le formaldéhyde ont porté sur le démarrage de l'étude en chambre d'exposition de l'influence de l'ozone sur des tubes passifs imprégnés de DNPH munis d'un filtre à ozone et sans filtre à ozone afin de vérifier les facteurs correctifs fournis par le fabricant des tubes.

Travaux proposés pour 2007

Les travaux proposés pour 2007 sont les suivants :

- Finalisation de l'étude en chambre pour la mesure du formaldéhyde avec différentes méthodes de prélèvement actives et passives
- Réalisation d'une campagne de prélèvement (ERP et/ou micro-environnement) afin de valider les résultats obtenus en chambre d'exposition.