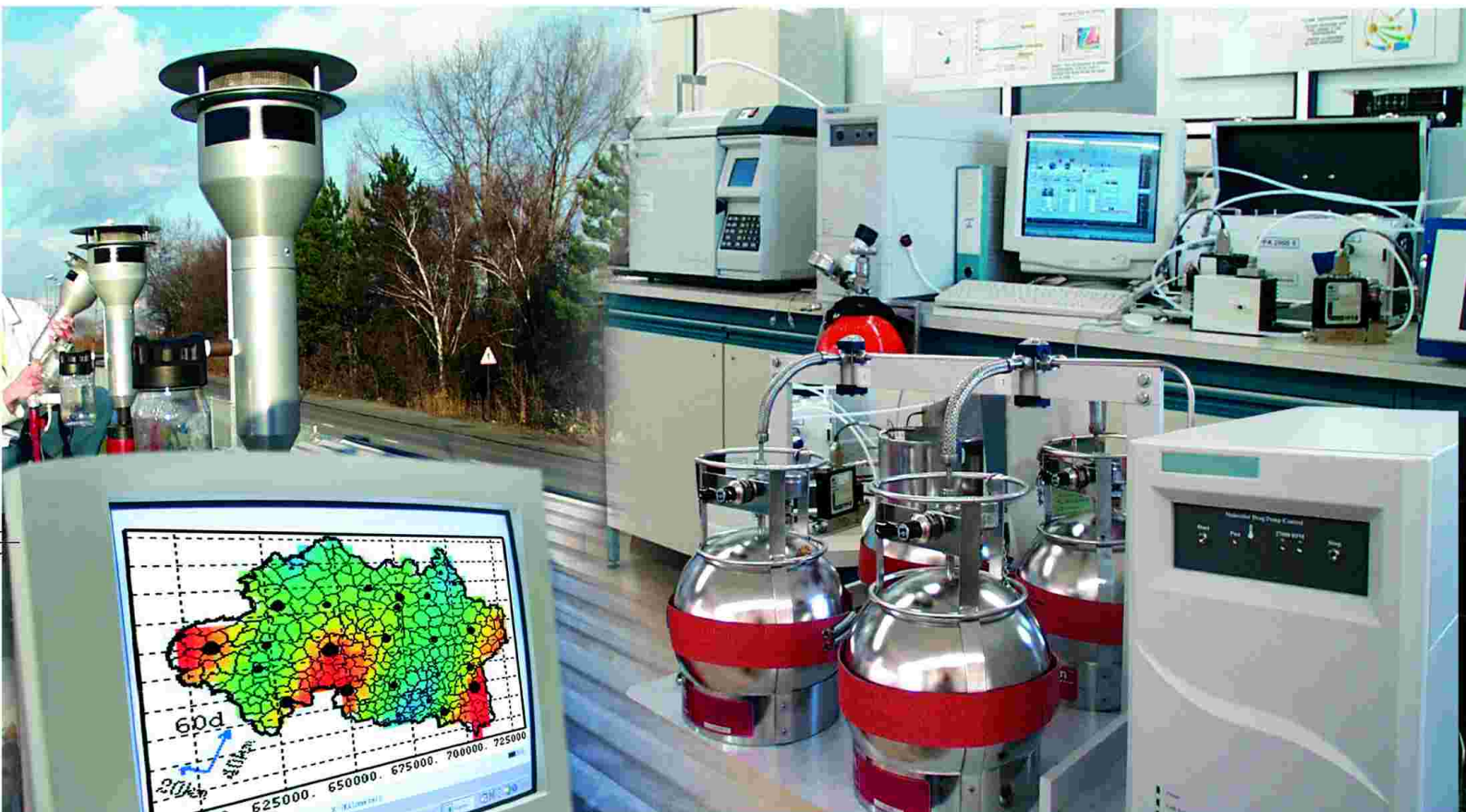




## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



### Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés

Novembre 2005  
Convention: 05000051

C. MANDIN





## Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

### Thème :

Convention 05000051

Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques  
(DPPR)

Novembre 2005

Ce document comporte 17 pages (hors couverture et annexe)

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Corinne MANDIN	Éva LEOZ	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur unité Évaluation des risques sanitaires Direction des Risques Chroniques	Ingénieur unité Qualité de l'air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			



## TABLE DES MATIERES

<b>1. INTRODUCTION : ÉLÉMENTS DE CONTEXTE ET OBJECTIFS</b> .....	<b>4</b>
<b>2. ETAT DES LIEUX DES MÉTHODES DE MESURE DISPONIBLES</b> .....	<b>5</b>
2.1 Piégeage du formaldéhyde .....	5
2.1.1 Principe.....	5
2.1.2 Piégeage actif.....	6
2.1.3 Piégeage passif .....	6
2.1.4 Analyse.....	6
2.1.5 Normes disponibles .....	6
2.1.6 Techniques alternatives et/ou en développement.....	7
2.1.6.1 SPME : Solid-Phase Micro-Extraction .....	7
2.1.6.2 Développement de nouveaux adsorbants.....	7
2.1.6.3 Détection par électrochromatographie capillaire .....	8
2.2 Mesures en continu .....	8
2.2.1 Technique commercialisée .....	8
2.2.2 Autres méthodes et méthodes prospectives.....	8
2.2.2.1 Autres adsorbants .....	8
2.2.2.2 TDLAS : « tunable diode laser absorption spectrometer » .....	9
2.2.2.3 GC-HID : « Gaz Chromatograph – Helium Ionization Detector » .....	9
2.2.2.4 Analyseur DNPH en continu.....	9
2.2.2.5 Développement d'un biodétecteur.....	9
<b>3. NIVEAUX DE CONCENTRATIONS MESURÉS</b> .....	<b>10</b>
3.1 Air ambiant.....	10
3.2 Logements .....	11
3.3 Écoles et bureaux .....	11
3.4 Transports.....	12
3.5 Autres lieux .....	12
<b>4. CONCLUSION</b> .....	<b>13</b>
<b>5. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....	<b>14</b>
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>17</b>

## **1. INTRODUCTION : ELEMENTS DE CONTEXTE ET OBJECTIFS**

Le formaldéhyde est un gaz incolore, inflammable et irritant. Il est très réactif à température et pression normale. Il est par ailleurs soluble dans l'eau ; on parle alors de formol.

Le formaldéhyde est utilisé dans des secteurs très variés de l'industrie : papeterie, tannage du cuir, photographie, fabrication de substances chimiques organiques, de soie artificielle, d'esters de cellulose, de teintures, d'explosifs, de résines, de colles et d'engrais. Il est également largement utilisé pour son pouvoir bactériostatique dans l'industrie agroalimentaire ou dans certains produits de désinfection.

Dans l'environnement extérieur, les émissions atmosphériques de formaldéhyde peuvent être naturelles (réaction des terpènes libérés par les feuillages avec les radicaux OH, décomposition des résidus végétaux dans les sols, feux de forêts) ou anthropiques (gaz d'échappement des véhicules majoritairement). Dans les environnements intérieurs (hors milieu industriel), le formaldéhyde provient principalement du tabagisme (1,5 mg émis par la fumée secondaire -celle non inhalée par le fumeur- de la combustion d'une cigarette), des matériaux de construction tels que les panneaux de bois en aggloméré et les mousses d'isolation urée-formol, et à un degré moindre, des peintures, vernis, colles, enduits, joints, cosmétiques, moquettes et tissus d'ameublement. Ces multiples sources conduisent à des concentrations intérieures significatives, nettement supérieures à celles mesurées en extérieur.

En 2004, les préoccupations relatives aux impacts sanitaires liés à ces expositions au formaldéhyde ont augmenté suite à sa re-classification par le Centre international de recherche sur le cancer en juin : le formaldéhyde est désormais cancérigène certain pour l'homme (Groupe 1), alors qu'il était classé dans le groupe 2A, probablement cancérigène pour l'homme depuis 1995. Les Autorités françaises ont saisi leurs agences fin 2004 et en 2005 pour conduire des évaluations de risque sanitaire lié aux expositions de la population générale via l'air, l'alimentation et les produits de santé. Ces travaux sont actuellement en cours et devraient être rendus publics en 2006. S'agissant des expositions via l'air (extérieur et intérieur), une première évaluation des risques sanitaires associés avait conduit en avril 2004 à des indices de risque et excès de risque individuel supérieurs aux valeurs repères de risque, mettant en évidence par là, la nécessité d'approfondir la détermination des expositions des populations [Mandin, 2004]. Il apparaît dès lors crucial de déterminer de façon la plus précise et adaptée possible les niveaux de concentrations dans tous les environnements fréquentés par les individus pour caractériser ensuite au mieux les expositions associées.

Le présent rapport se veut ainsi **proposer un état des lieux des techniques de mesure du formaldéhyde et des niveaux de concentration mesurés (hors hygiène industrielle)**. Il est dans la continuité des travaux déjà conduits sur les aldéhydes dans le cadre du LCSQA [Meininghaus, 2000 ; Godet, 2003]. Il doit permettre d'identifier les perspectives tant en terme de développement analytique, que de milieux à investiguer.

Pour tout besoin de conversion dans la suite du document : **1 ppm = 1,25 mg/m<sup>3</sup>**

## **2. ETAT DES LIEUX DES METHODES DE MESURE DISPONIBLES**

Compte tenu des objectifs du présent rapport (air ambiant extérieur et intérieur concerné), les techniques de mesure disponibles en hygiène professionnelle ne sont pas évoquées sauf si elles sont extrapolables dans notre contexte<sup>1</sup>.

Globalement, on distingue les méthodes de prélèvement suivantes :

- piégeage, pour analyse différée, des composés de l'air à échantillonner sur support solide (cartouche d'adsorbant imprégnée) :
  - par diffusion (prélèvement passif) ;
  - par pompage (prélèvement actif) ;
- prélèvement réalisé de façon automatique à l'entrée d'un système analytique.

### **2.1 PIEGEAGE DU FORMALDEHYDE**

#### **2.1.1 PRINCIPE**

Le formaldéhyde est piégé par chimisorption, par réaction avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (ou DNPH) selon la réaction fournie en Figure 1. Cette réaction avec la DNPH est tout à fait **spécifique de la fonction aldéhyde**.

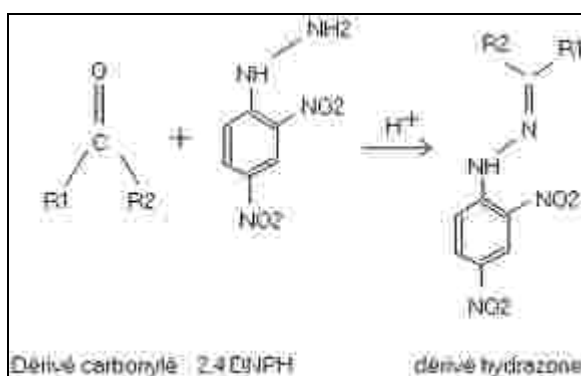


Figure 1 : Principe de la chimisorption du formaldéhyde

A l'occasion des prélèvements en air ambiant, une réaction entre les hydrazones formées et l'ozone entraîne une perte de ces hydrazones. Le dosage du formaldéhyde étant fondé sur celui des dérivés hydrazoniques, une sous-estimation de la concentration d'hydrazones induit une minoration de la concentration en formaldéhyde. Un filtre à ozone est donc placé en amont des cartouches imprégnées.

**Cette technique est la plus utilisée pour la mesure du formaldéhyde et la plus rapportée dans la littérature.** Elle fait toujours l'objet de développement [Witthauer, 1999 ; Gillett, 2000 ; Gibson, 2001 ; Sandner, 2001 ; Uchiyama, 2004]. Elle fait l'objet de plusieurs normes (US-EPA, AFNOR... ; voir 2.1.5 ci-après).

<sup>1</sup> L'état des lieux des techniques disponibles en milieu industriel est fourni dans le rapport de l'INERIS « Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air », référencé INERIS-DRC-04-56770-AIRE-n°1057-lzd et disponible sur <http://www.ineris.fr>

### 2.1.2 PIEGEAGE ACTIF

La réaction précédemment décrite peut se faire grâce à un prélèvement actif (pompage de l'air à analyser). L'adsorbant (DNPH en l'occurrence) est dans une cartouche de type Sep-Pack® ou dans des tubes en verre contenant de la silice imprégnée de DNPH. La durée du prélèvement, dont dépend le volume d'air pompé, dépend directement des niveaux de concentration que l'on cherche à mesurer.

### 2.1.3 PIEGEAGE PASSIF

Le piégeage passif repose sur le principe de la diffusion de l'air, sans pompage, au travers d'une cartouche contenant les mêmes adsorbants que les dispositifs commerciaux actifs. On parle alors de tubes passifs à diffusion. Le temps d'échantillonnage peut ainsi être beaucoup plus long ; il intègre les variations de concentrations. La température a une influence significative et une correction doit éventuellement être effectuée lors du calcul de la concentration. Les tubes passifs les plus utilisés sont les Radiello® : la cartouche est insérée dans un tube cylindrique poreux. Ces tubes sont notamment ceux utilisés pour la campagne nationale « Logements » de l'Observatoire français de la qualité de l'air intérieur 2003-2005.

Très peu de publications fournissent une intercomparaison des résultats obtenus selon le mode de piégeage. Parmi les publications collectées, seule une équipe japonaise a comparé les concentrations intérieures mesurées grâce à un prélèvement actif sur 30 minutes, puis à l'aide de capteurs passifs exposés 24 heures [Endo, 2001]. Les concentrations mesurées sur 24 h sont en moyenne plus faibles. Les auteurs expliquent cela par le fait que, à l'occasion d'un prélèvement de 30 minutes, les fenêtres et portes restent le plus souvent closes, tandis que pendant la journée, les occupants des locaux ouvrent spontanément la fenêtre dès que l'air leur paraît dégradé. La relation demeure linéaire entre les 2 concentrations.

### 2.1.4 ANALYSE

Les hydrazones fixées sur la cartouche exposée sont libérées par élution avec de l'acétonitrile. L'analyse de l'éluat est effectuée par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et détection à l'aide d'un spectromètre UV à la longueur d'onde de 365 nm. Il est important de noter que cette technique utilisant la DNPH permet également la mesure des autres aldéhydes.

### 2.1.5 NORMES DISPONIBLES

Les techniques décrites dans ce chapitre sont les plus courantes : elles font l'objet de normes en vigueur ou en préparation.

La **norme publiée** est la suivante :

- ISO 16000-3:2001 : Air intérieur - Partie 3: Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés - Méthode par échantillonnage actif ;



Les **normes en projet** fin 2005 sont les suivantes :

- ISO 16000-2 (X 43-404-2) : Air intérieur - Partie 2 : Stratégie d'échantillonnage du formaldéhyde ;
- ISO 16000-4 (X 43-404-4) : Air intérieur - Partie 4 : Dosage du formaldéhyde – Méthode par échantillonnage diffusif.

### 2.1.6 TECHNIQUES ALTERNATIVES ET/OU EN DEVELOPPEMENT

Globalement, les publications rapportant des mesures du formaldéhyde font toujours état de prélèvements (actifs ou passifs) sur cartouches imprégnées de 2,4-dinitrophénylhydrazine / DNPH. Quelques publications présentent cependant le développement d'autres méthodes de prélèvement et/ou d'analyse.

#### 2.1.6.1 SPME : SOLID-PHASE MICRO-EXTRACTION

Une méthode de mesure de la concentration en formaldéhyde par micro-extraction en phase solide (Solid-Phase Micro-Extraction ou SPME) a été développée à l'Université canadienne de Waterloo [Koziel, 1999 ; Koziel, 2001 ; Koziel, 2002 ; Koziel, 2004]. L'échantillon d'air prélevé est d'abord adsorbé sur un micro-film polymérique, puis désorbé grâce à la chaleur du gaz vecteur du chromatographe en phase gazeuse, auquel est couplé l'échantillonneur SPME. Cette méthode est rapide (10 minutes) et a déjà été testée dans différents lieux de vie (habitation, appartement, école, bureau).

#### 2.1.6.2 DEVELOPPEMENT DE NOUVEAUX ADSORBANTS

La technique développée par Pinheiro *et al.* est présentée comme une alternative à la méthode classique des cartouches imprégnées de DNPH. Son originalité réside dans sa spécificité et sa sensibilité grâce à l'utilisation d'un réactif spécifique, le Fluoral P, et à une mesure fluorimétrique. Le Fluoral P est préparé par la réaction de 0,3 mL d'acide acétique, 0,2 mL d'acétylacétone et de 15,4 mL d'acétate d'ammonium, le tout étant complété à 100 mL par de l'eau désionisée. Le réactif ainsi préparé peut être conservé au frais et à l'abri de la lumière 60 jours. Les cartouches imprégnées de Fluoral P sont utilisées pour des prélèvements actifs d'air extérieur ou intérieur (débit de 1 L.min<sup>-1</sup>; 120 minutes), puis éluées avec 10 mL de solution de Fluoral P avant analyse par spectrofluorimétrie. En raison de cette sélectivité, il n'est pas nécessaire d'utiliser une séparation chromatographique pour doser le formaldéhyde à des concentrations 40 fois plus basses qu'avec les cartouches de DNPH (limite de détection de 2 ng/mL contre 80 ng/mL avec la méthode « classique »). Cette nouvelle méthode a également été validée par les auteurs en comparaison avec la méthode DNPH prise comme référence. Le gros point faible de cette technique réside dans le fait qu'il faut synthétiser le Fluoral P et en imprégner soi-même les cartouches. Ceci peut conduire à une moins bonne reproductibilité qu'avec la méthode DNPH pour laquelle les cartouches imprégnées sont disponibles sur le marché auprès de différents fournisseurs.

Sekine *et al.* ont présenté, à l'occasion du colloque *Indoor Air 2005*, les résultats de leurs travaux de mesure du formaldéhyde à l'aide de l'adsorbant o-(4-cyano-2-éthoxybenzyl)hydroxylamine (adsorbé sur gel de silice dans des tubes passifs cylindriques ; analyse par HPLC-UV) [Sekine, 2005]. De même, Matsunobu *et al.* ont proposé l'utilisation de 1-hydrazinophthalazine [Matsunobu, 2005].

### 2.1.6.3 DETECTION PAR ELECTROCHROMATOGRAPHIE CAPILLAIRE

Le recours à l'électrochromatographie capillaire permet la mesure simultanée de 12 aldéhydes et cétones. Ces composés sont adsorbés sur cartouches DNPH avant d'être séparés puis détectés en deux temps [Feng, 2004].

## 2.2 MESURES EN CONTINU

En préambule, s'agissant des expositions professionnelles (non traitées dans le présent document), on peut signaler le rapport publié en octobre 2005 par l'Institut québécois de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail qui dresse l'inventaire et fournit une inter-comparaison des techniques de mesures du formaldéhyde en continu [IRSST, 2005].

### 2.2.1 TECHNIQUE COMMERCIALISEE

Le système AERO LASER AL402 a été mis au point par des chercheurs proches de l'IFU à Garmisch Partenkirchen en Bavière<sup>2</sup>. Il s'agit d'un analyseur où l'air à mesurer est mis en contact de façon continue avec des réactifs menant à la réaction de Hantsch : le formaldéhyde réagit avec la 2,4-pentadione et de l'ammoniac pour former une diméthyl-diacétyl-pyridine qui, excitée à 253 et 400 nm, émet un rayonnement de fluorescence à 510 nm. L'intensité du rayonnement dépend de la concentration initiale en formaldéhyde.

### 2.2.2 AUTRES METHODES ET METHODES PROSPECTIVES

#### 2.2.2.1 AUTRES ADSORBANTS

Sur le même principe que le procédé AERO LASER AL402, Sakai *et al.* ont recours à la spectrofluorimétrie en faisant réagir le formaldéhyde avec la dimédone (ou 5,5-diméthylcyclohexane-1,3-dione) [Sakai, 2002]. L'utilisation de ce réactif est décrite depuis la fin des années 60. Le composé formé, excité à 395 nm, émet un rayonnement à 463 nm. Le seuil de détection atteint est de 0,9 ppb. Selon les auteurs, cette technique est adaptée aussi bien pour l'air ambiant, que pour les environnements intérieurs.

Suzuki *et al.* proposent l'utilisation de 4-amino-phénylbut-3-ène-2-one (KD-XA01) et de 3-amino-1,3-diphénylprop-2-ène-1-one (KD-XA02) [Suzuki, 2003]. Le papier imprégné de l'un ou l'autre des réactifs change de couleur en présence de formaldéhyde au passage du flux d'air. Une diode s'allume, dont la luminosité (le voltage mesuré qui dépend de la réflectance mesurée à 475 nm) est proportionnelle à la concentration en formaldéhyde.

Un détecteur portable à diode est également développé par Toda *et al.* [Toda, 2005]. Il est basé sur la réaction chimique entre le formaldéhyde et la 3-méthyl-2-benzothiazolone hydrazone (MBTH). Des interférences avec l'acétaldéhyde sont signalées.

---

<sup>2</sup> IFU : *Fraunhofer-Institut für Atmosphärische Umweltforschung*

#### 2.2.2.2 TDLAS : « TUNABLE DIODE LASER ABSORPTION SPECTROMETER »

Plusieurs équipes de recherche travaillent à l'utilisation d'un détecteur à diode laser pour les mesures de formaldéhyde [Cardenas, 2000 ; Kormann, 2002 ; Sauer, 2003]. Le premier appareil est constitué de 3 spectromètres laser en parallèle qui mesurent NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en même temps que le formaldéhyde. Pour celui-ci, le seuil de détection donné est de 0,1 ppbv. Le deuxième appareil est constitué de 2 spectromètres laser, l'un d'eux mesurant en même temps le formaldéhyde et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Pour ce deuxième appareil, le seuil de détection est de l'ordre de 1 ppbv. Il est à noter que tous ces instruments sont refroidis, dont l'un avec de l'azote liquide. Ces appareils de recherche visent à mieux connaître les processus de photochimie dans l'air ambiant en zones peu polluées. Cardenas *et al.* ont en outre conduit des intercomparaisons avec l'utilisation du DOAS (*Differential Optical Absorption Spectroscopy*).

#### 2.2.2.3 GC-HID : « GAZ CHROMATOGRAPH – HELIUM IONIZATION DETECTOR »

Un chromatographe en phase gazeuse « classique » a été modifié [Hopkins, 2003] : il est muni d'une colonne WCOT<sup>3</sup>. Une boucle de la colonne, refroidie à l'azote liquide, permet la cryofocalisation de l'échantillon, ainsi que la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air. La détection se fait dans un détecteur à ionisation par l'hélium, plus sensible qu'un détecteur à ionisation de flamme : les auteurs citent une limite de détection d'environ 50 ppt, pour des prélèvements toutes les 5 minutes.

#### 2.2.2.4 ANALYSEUR DNPH EN CONTINU

Le sujet « Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonylés dans l'air » fait l'objet d'une thèse à l'Université de Provence (2003-2006). Ce développement fait suite à la campagne Escompte, pour laquelle un capteur d'un tel type avait été testé. Il s'agit d'un appareil en continu qui permet de surveiller plusieurs aldéhydes, et pas uniquement le formaldéhyde. Le principe est de piéger les composés carbonylés de l'air par dissolution dans un tube à écoulement. Les composés ainsi piégés réagissent avec de la DNPH, et la détection se fait classiquement par spectrométrie UV-visible. Cette recherche est menée en collaboration avec les sociétés TERA Environnement et TRACES Environnement.

#### 2.2.2.5 DEVELOPPEMENT D'UN BIODÉTECTEUR

Le biodétecteur développé par Katakya *et al.* fonctionne avec une électrode en carbone, une solution conductrice lipophile de tetrathiafulvalène-tetracyanoquinodiméthane (TTF-TCNQ), une membrane polyuréthane (sites anioniques) et l'enzyme FOH (formaldéhyde deshydrogenase) et son co-facteur β-NAD<sup>+</sup> [Katakya, 2002]. En présence de formaldéhyde, l'enzyme et son co-facteur se trouvent piégés sur les sites anioniques de la membrane en polyuréthane. Cette technique est développée pour le monitoring du formaldéhyde dans l'air ambiant. Elle a pour le moment été testée en proximité industrielle d'une usine de fabrication de panneaux de particules.

---

<sup>3</sup> WCOT : *Wall-coated open tubular*

### **3. NIVEAUX DE CONCENTRATIONS MESURES**

Afin de faciliter la lecture de ce chapitre, l'ensemble des données compilées a été rassemblé dans les tableaux joints en annexe. Il n'est pas fait de description détaillée des études, l'objectif étant de fournir des ordres de grandeur des niveaux mesurés dans les différents-micro-environnements fréquentés par les personnes. En revanche, de brèves informations relatives aux techniques analytiques utilisées, à la saison et au contexte environnemental des mesures accompagnent les valeurs rapportées.

**Les valeurs françaises les plus récentes ont été retenues préférentiellement.**

Les données des autres pays d'Europe, puis des autres pays, ont été rapportées à condition :

- qu'elles fournissent des ordres de grandeur pour des micro-environnements non étudiés en France ;
- qu'elles concernent un échantillon significatif de points de mesures pour s'affranchir de toute particularité liée à un micro-environnement spécifique ;
- qu'elles soient récentes.

#### **3.1 AIR AMBIANT**

➔ **Les niveaux de concentrations collectés sont fournis en Annexe 1.**

Globalement, on peut retenir que les niveaux mesurés en air ambiant sont nettement inférieurs à ceux des environnements clos, conduisant ainsi à considérer que la problématique du formaldéhyde rejoint plutôt celle de la qualité de l'air intérieur. Néanmoins, la complexité des phénomènes chimiques impliquant le formaldéhyde dans l'air ambiant mériterait d'être mieux cernée. En effet, le formaldéhyde dans l'air ambiant n'est pas toujours d'origine primaire ; il peut être formé par réaction chimique entraînant la formation de formaldéhyde secondaire. Pour les aldéhydes en général, la part dans l'air ambiant à Marseille (été 2001) a été mesurée et évaluée<sup>4</sup> :

- aldéhydes primaires (trafic) : 10-13 % ;
- aldéhydes secondaires (chimie atmosphérique) : environ 60 % ;
- advection (arrivée de masses d'air) : environ 30 % (incluant les origines primaires et secondaires des aldéhydes mesurés).

---

<sup>4</sup> Source : ADEME

## 3.2 LOGEMENTS

→ **Les niveaux de concentrations collectés sont fournis en Annexe 2.**

Il ressort nettement des niveaux élevés de formaldéhyde dans les logements, au regard des concentrations mesurées en extérieur. L'identification des sources de formaldéhyde dans les environnements intérieurs n'a cependant pas permis à ce jour de hiérarchiser précisément les différentes contributions. Des essais d'émissions *in situ* avec la cellule FLEC<sup>5</sup> tendent à montrer que le mobilier et les produits de décoration et d'ameublement contribuent à parts égales aux émissions de formaldéhyde. La présence de mobilier en bois aggloméré est en effet le plus souvent associée aux fortes concentrations, mais les associations positives mises en évidence ne sont pas toujours significatives [Clarisse, 2002]. Des concentrations intérieures en formaldéhyde très élevées ont été mesurées dans des logements préfabriqués aux États-Unis dans les années 80 en raison de l'utilisation massive des mousses urée-formol.

L'identification des sources de formaldéhyde est rendue d'autant plus complexe que des réactions secondaires, par exemple entre l'ozone (provenant de l'air extérieur ou émis par des sources endogènes) et les terpènes, comme le limonène présent dans les désodorisants, peuvent conduire à la formation de formaldéhyde. Le formaldéhyde pourrait également être émis par des épurateurs d'air comme sous-produit des réactions mises en œuvre par photocatalyse pour détruire d'autres polluants de l'air intérieur.

## 3.3 ÉCOLES ET BUREAUX

→ **Les niveaux de concentrations collectés sont fournis en Annexe 3.**

Concernant les écoles, les données françaises récentes sont concordantes et montrent des concentrations élevées [OQAI, 2002]. La densité du mobilier, combinée à une ventilation défectueuse voire inexistante, est l'une des hypothèses avancées actuellement pour expliquer ces plus fortes concentrations. Les résultats de la campagne pilote de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur d'une part et le classement du formaldéhyde comme cancérogène certain par le Centre international de recherche sur le cancer en juin 2004 d'autre part, ont suscité la réalisation de campagnes de plus grande ampleur. Ainsi, la ville de Strasbourg a souhaité disposer d'un état des lieux complet des niveaux intérieurs de formaldéhyde dans l'ensemble des écoles (maternelles et primaires) et des lieux d'accueil de la petite enfance de la communauté urbaine. L'Association de surveillance de la qualité de l'air en Alsace a réalisé 526 mesures dans ces lieux, du 17 novembre au 16 décembre 2004, puis du 4 janvier au 27 janvier 2005 (prélèvements par tubes passifs exposés 48 h). Le rapport publié en juin 2005 rapporte les résultats complets de ces mesures [ASPA, 2005]. Une analyse statistique a été conduite afin d'identifier les variables descriptives des locaux (environnement, équipement, travaux récents) explicitant les concentrations en formaldéhyde mesurées. Des tendances positives, non statistiquement significatives, ont été dégagées entre les teneurs intérieures en formaldéhyde et la présence de mobilier âgé de plus de 10 ans, de boiseries sur les murs et les plafonds, d'un revêtement lino-plastique.

---

<sup>5</sup> *Field Laboratory Emission Cell*

Le lancement en 2006 des travaux de l'OQAI dédiés aux environnements fréquentés par les enfants, devraient fournir des éléments complémentaires permettant de mieux expliquer, donc gérer, les concentrations élevées en formaldéhyde dans les écoles et crèches.

S'agissant des bureaux, on notera que les données publiées sont très peu nombreuses et peu récentes.

### **3.4 TRANSPORTS**

➔ **Les niveaux de concentrations collectés sont fournis en Annexe 4.**

Seules des données américaines et asiatiques sont disponibles. Compte tenu des différences d'environnement extérieur (densité urbaine), de carburants et d'équipements des véhicules (air conditionné ou non), il est difficile d'extrapoler les concentrations mesurées aux habitacles français.

### **3.5 AUTRES LIEUX**

➔ **Les niveaux de concentrations collectés sont fournis en Annexe 5.**

Les données de mesure dans les autres lieux sont relativement disparates. Globalement, les concentrations semblent supérieures à celles mesurées en extérieur, mais inférieures aux concentrations dans les logements, les lieux de travail et les écoles.

#### **4. CONCLUSION**

De l'examen de la littérature, il ressort qu'un certain nombre de développements existent, aussi bien au niveau du prélèvement que de la détection. Peu de travaux d'intercomparaison des performances atteintes par les systèmes sont disponibles ou bien la mise en perspective des résultats avec ceux obtenus par la méthode « classique » de piégeage sur DNPH et détection en UV/visible est toujours très succincte. Les développements les plus nombreux sont ceux :

- proposant de nouveaux adsorbants ;
- destinés à un prélèvement en continu.

**Les perspectives que l'on peut identifier en terme de métrologie dépendent directement des finalités que l'on souhaite donner aux mesures en formaldéhyde.** En effet, si l'on cherche à positionner les concentrations dans l'air ambiant ou l'air intérieur au regard de critères sanitaires, il convient de faire des mesures d'une part sur 30 minutes pour permettre la mise en relation avec la valeur guide de l'OMS<sup>6</sup>, et d'autre part sur une période de 48 heures *a minima*. Pour ceci, la métrologie existante s'avère tout à fait adéquate. Les seuils de détection sont adaptés aux concentrations rencontrées et le matériel à prévoir est peu encombrant et peu bruyant s'agissant des capteurs passifs (ce qui est important pour l'acceptabilité des prélèvements dans des environnements intérieurs). Parallèlement, la chimie du formaldéhyde est complexe. Non émis directement par les produits, il peut être formé de façon secondaire et significative en terme de concentrations. Ainsi dans l'objectif d'une meilleure compréhension des phénomènes et des paramètres qui les conditionnent (température, humidité relative...), aussi bien en air ambiant que dans l'air intérieur, il apparaît intéressant de pouvoir disposer de systèmes de mesures en continu. En ce sens, les développements sont à poursuivre.

**Pour compléter la connaissance des expositions de la population française, il conviendrait de réaliser des mesures dans les bureaux et les transports (habitacles automobiles et transports publics).**

---

<sup>6</sup> Il convient de noter que le Canada a révisé en août 2005 ses valeurs guides proposées pour le formaldéhyde dans l'air intérieur. La valeur courte durée retenue est fixée pour une période de 1 heure. En France, les valeurs guides en cours sont en cours d'élaboration. Il conviendra de tenir compte de la durée retenue pour la VG proposée afin d'ajuster le temps de prélèvement (si nécessaire) si l'on souhaite comparer la valeur mesurée à la valeur guide française.

## **5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

**Adam R. (2002)** Étude de l'exposition individuelle à la pollution de l'air en milieu urbain. Phase opérationnelle. Mémoire de DEA Biosciences de l'environnement, chimie et santé. Option Chimie. Marseille: Laboratoire de Toxicologie et de Pharmacie Clinique UPRES EA 3287 « Pathologies respiratoires liées à l'environnement »

**AIRPARIF (2001)** Étude de la qualité de l'air dans le secteur de la gare de l'Est. <http://www.airparif.asso.fr/>

**Andreini B.P., Baroni R., Galimberti E. and Sesana G. (2000)** Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan, *Microchemical Journal*, 67(1-3): 11-19

**Annesi I. et al. (2000)** Actes du colloque PRIMEQUAL-PREDIT, 29, 30 nov. et 1<sup>er</sup> décembre 2000

**Annesi I., Debotte G., Moreau D. et al. (2001)** Measurements of air pollutants in elementary schools in the six cities of metropolitan France in the framework of the ISAAC study. Proc. of the 12th World Clean Air & Environment Congress and Exhibition, 26-31 August 2001, Seoul, Korea

**ARPAM (2004)** Mesures des composés organiques toxiques et précurseurs de l'ozone, Rapport d'étape 2004. <http://www.arpam.asso.fr/>

**ASPA (2005)** Campagne de mesure du formaldéhyde dans les établissements scolaires et d'accueil de petite enfance de la ville de Strasbourg : bilan des niveaux mesurés, ASPA référence 05061301. <http://www.atmo-alsace.net/>

**Atmosf'Air Bourgogne (2003)** Qualité de l'air intérieur : mesures, analyses et recherches sur l'origine et la toxicité des polluants

**Barguil S., Le Moullec Y., Person A. (1990)** Chemical characterisation of indoor air quality in Parisian homes, *Aerobiologia*, 6: 28-31

**CARB (1999)** Measuring concentrations of selected air pollutants inside California vehicles, California Environmental Protection Agency, Air Resources Board, Final report, ARB Contract N° 95-339. <http://www.arb.ca.gov/>

**Cardenas L.M., Brassington D.J. et al. (2000)** Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres, *Journal of Atm Chemistry*, 37(1): 53-80

**Cerqueira M.A., Pio C.A., Gomes P.A. et al. (2003)** Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal, *The Science of The Total Environment*, 313, (1-3): 49-60

**Chan A.T., Spengler J., Ozkaynak H. and Lefkopoulou M. (1991)** Commuter exposures to VOCs in Boston, Massachusetts, *J. of the Air & Waste Manag. Assoc.*, 41: 1594-1600

**Christensen C.S., Skov H., Nielsen T. and Lohse C. (2000)** Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atm. Environment*, 34(2): 287-296

**Clarisse B., Laurent A.M., Seta N. et al. (2002)** Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, *Environ. Research*, 92(3): 245-53

**Dingle P., Frnaklin P. (2002)** Formaldehyde levels and the factors affecting these levels in homes in Perth, Western Australia, *Indoor + Built Environment*, 11: 111-116

**Domsic S., Squinazi F. (2002)** Connaissance de l'exposition de jeunes enfants à la pollution atmosphérique dans les crèches parisiennes. Convention DRASSIF-LHVP. Avenant n°10. Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris. Mairie de Paris

**Endo Y., Miyazaki T., Hikita Y. et al. (2001)** Sampling methods and residential factors affecting formaldehyde concentration in indoor air, *Tohoku Journal of Experimental Medicine*, 195(4): 227-36

**Feng Y.L. and Zhu J.P. (2004)** Separation and determination of carbonyl compounds in indoor air using two-step gradient capillary electrochromatography. *Analytical Sciences*, 20(12): 1691-1695

**Ferrari C. et al. (1998)** Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Grenoble, France, *Chemosphere*, 37(8): 1587-1601

**Gibson L.T., Brokerhof A.W. (2001)** A passive tube-type sampler for the determination of formaldehyde vapours in museum enclosures, *Studies in Conservation*, 46(4): 289-303



- Gilbert N.L., Guay M. et al. (2005)** Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada, *Environ. Research*, 99(1): 11-17
- Gillett R.W., Kreibich H., Ayers G.P. (2000)** Measurements of Indoor Formaldehyde Concentrations with a Passive Sampler, *Environ Science and Technology*, 34(10): 2051-6
- Ginestet A., Ribot B., Henninot M., Pugnet D. (2003)** Indoor air quality in two different office buildings. Part 2: Indoor and outdoor airborne particulate levels and air filtration. *Healthy Buildings 2003*, 7<sup>th</sup> Int. Conf. 7-11<sup>th</sup> Dec. Singapore. 104-110.
- Godet Y. et Zdanevitch I. (2003)** Exposition aux aldéhydes dans différents micro-environnements, INERIS, LCSQA Convention 31/2001
- Gonzalez N. et al. (1999)** Pilot Study of Personal Indoor and Outdoor Exposure to Benzene, Formaldehyde and Acetaldehyde, *Environmental Science and Pollution Research*, 6: 95-102
- Granby K., Christensen C., Lohse C. (1997)** Urban and semi-rural observations of carboxylic acids and carbonyls, *Atmospheric Environment*, 31(10): 1403-1415
- Grimaldi F., Vandaele S., Muls E. et al. (1992)** Étude de la pollution de l'air à l'intérieur de deux locaux d'enseignement à Marseille, *Pollution atmosphérique*, 133: 43-53
- Grosjean D., Grosjean E. and Moreira L.F.R. (2002)** Speciated Ambient Carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil, *Environmental Science & Technology*, 36(7): 1389-95
- Gustafson P., Barregard L., Lindhal R., Sallsten G. (2005)** Formaldehyde levels in Sweden: personal exposure, indoor, and outdoor concentrations, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 15: 252-260
- Guo H., Lee S.C. et al. (2004)** Characterization of hydrocarbons, halocarbons and carbonyls in the atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere*, 57(10): 1363-1372
- Hodgson A.T., Rudd A.F. et al. (2000)** Volatile Organic Compound concentration and emission rates in new manufactured and site-build houses, *Indoor Air*, 10: 178-182.
- Hodgson A.T., Beal D. et al. (2002)** Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house, *Indoor Air*, 12(4): 235-242
- Hopkins J.R., Still T., Al-Haider S. et al. (2003)** A simplified apparatus for ambient formaldehyde detection via GC-pHID, *Atmospheric Environment*, 37(12): 2557-2565
- IEH (2000)** Volatile organic compounds (including formaldehyde) in the home, Institute for Environment and Health, University of Leicester. <http://www.le.ac.uk/ieh/>
- IRSST (2005)** Évaluation en temps réel des vapeurs de formaldéhyde, Institut québécois de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail. <http://www.irsst.qc.ca/>
- Jurvelin J., Vartianinen M. et al. (2001)** Personal exposure levels and microenvironmental concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the Helsinki metropolitan area, Finland, *J of the Air & Waste Management Association*, 51(1): 17-24
- Jo W.-K., Lee J.-W. (2002)** In-Vehicle Exposure to Aldehydes While Commuting on Real Commuter Routes in a Korean Urban Area, *Environmental Research*, 88(1): 44-51
- Katagy R., Bryce M.R., Goldenberg L. et al. (2002)** A biosensor for monitoring formaldehyde using a new lipophilic tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane salt and a polyurethane membrane, *Talanta*, 56(3): 451-458
- Kinney P.L., Chillrud S.N. et al. (2002)** Exposures to Multiple Air Toxics in New York City, *Environmental Health Perspectives*, 110, Supp. 4, 539-546
- Kormann R., Fischer H., Gurk C. et al. (2002)** Application of a multi-laser tunable diode laser absorption spectrometer for atmospheric trace gas measurements at sub-ppbv levels, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(11): 2489-2498
- Koziel J., Jia M.Y. et al. (1999)** Field air analysis with SPME device, *Analytica Chimica Acta*, 400: 153-162
- Koziel J.A., Noah J., Pawliszyn J. (2001)** Field Sampling and Determination of Formaldehyde in Indoor Air with Solid-Phase Microextraction and On-Fiber Derivatization, *Environmental Science and Technology*, 35: 1481-6
- Koziel J.A. (2002)** Sampling and sample-preparation strategies based on solid-phase microextraction for analysis of indoor air, *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 21(12): 840-850

- Koziel J.A., Martos P.A. et al. (2004)** System for the generation of standard gas mixtures of volatile and semi-volatile organic compounds for calibrations of solid-phase microextraction and other sampling devices, *Journal of Chromatography A*, 1025(1): 3-9
- Laurent A.M., Person A., Petit-Coviaux F. et al. (1993)** Chemical characterization of indoor air quality inside schools in Paris, *Proceedings Indoor Air'93*, Helsinki, vol 3: 23-28
- Lawryk N.J., Weisel C.P. (1996)** Concentrations of Volatile Organic Compounds in the passenger compartments of automobiles, *Environmental Science & Tech.*, 30: 810-816
- Lévesque B., Allaire S., Gauvin D. et al. (2001)** Wood-burning appliances and indoor air quality, *Science of the Total environment*, 281: 47-62
- Li W-M., Lee S.C., Chan L.Y. (2001)** Indoor air quality at nine shopping malls in Hong-Kong, *The Sc. of Total Environment*, 273, 27-40
- Matsunobu T., Matsumura T., Miyaji M. (2005)** Development of high sensitivity measurement method for formaldehyde in indoor air - development of passive sampler. *Proc. Indoor Air 2005*
- Mandin C. (2004)** Exposition de la population française au bruit de fond du formaldéhyde et risques sanitaires associés. INERIS. <http://www.ineris.fr>
- Meininghaus R. et al. (2000)** Étude de l'exposition totale de populations urbaines aux aldéhydes, INERIS
- OQAI (2002)** Rapport exécutif : De la phase préparatoire aux premiers résultats de l'étude pilote, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Mars 2002. <http://www.air-interieur.org/>
- Parat S., Perdrix A., Baconnier P. (1999)** Étude des relations entre climatisation, micro-organismes aéroportés et santé, *Bull Acad Natle Med*, 183 (2) :327-344
- Pereira E.A., Carrilho E., Tavares M.F.M. (2002)** Laser-induced fluorescence and UV detection of derivatized aldehydes in air samples using capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, 979(1-2): 409-16
- Pinheiro H.L.C., de Andrade M.V., de Paula pereira P.A. et al. (2004)** Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P, *Microchemical Journal*, 78, 15-20
- Possanzini M., Di Palo V. and Cecinato A. (2002)** Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air, *Atm. Env.*, 36(19): 3195-3201
- QUALIT'AIR (2004)** Synthèse de la qualité de l'air. <http://www.atmo-qualitair.net/>
- Ravel D. (2002)** Évaluation de la qualité de l'air intérieur dans quelques lieux publics en Bourgogne, *École Nationale de Santé Publique et Atmosf'air Bourgogne*. 87p.
- Raw G.J., Coward S.K.D. et al. (2004)** Exposure to air pollutants in English homes, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 14: S85-S94
- Reynolds S.J., Black D.W., Borin S.S. et al. (2001)** Indoor environmental quality in six commercial office buildings in the Midwest United States, *Applied Occ. Env. Hygiene*, 16(11): 1065-1077
- Ribot B., Ginestet A., Henninot M., Pugnet D. (2003)** Indoor air quality in two different commercial buildings: Part 1: ventilation, temperature, humidity of air and gas concentrations. *Healthy Buildings 2003*, 7<sup>th</sup> Int. Conf. 7-11<sup>th</sup> Dec. Singapore. 620-625.
- Rudblad S., Andersson K., Stridh G. et al. (2002)** Slowly decreasing mucosal hyperreactivity years after working in a school with moisture problems, *Indoor Air*, 12(2): 138-144
- Sandner F., Dott W., Hollender J. (2001)** Sensitive indoor air monitoring of formaldehyde and other carbonyl compounds using the 2,4-dinitrophenylhydrazine method, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203: 276-9
- Sakai T., Tanaka S., Teshima N. et al. (2002)** Fluorimetric flow injection analysis of trace amount of formaldehyde in environmental atmosphere with 5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione, *Talanta*, 58(6): 1271-8
- Sakai K., Norbäck D., Mi Y. et al. (2004)** A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds, *Environmental Research*, 94(1): 75-85

**Sauer C.G., Pisano J.T. and Fitz D.R. (2003)** Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California, *Atmospheric Environment*, 37(12): 1583-1591

**Schupp T, Bolt H.M. et Hengstler J.G. (2005)** Maximum exposure levels for xylene, formaldehyde and acetaldehyde in cars, *Toxicology*, 206, 461-470

**Sekine Y. et al. (2005)** Development of new reactive and sensitive passive sampler for carbonyl compounds in indoor air: evaluation and field measurements, *Proceedings Indoor Air 2005*

**Smedje G. and Norbäck D. (2001)** Irritants and Allergens at School in Relation to Furnishing and Cleaning, *Indoor Air*, 11: 127-133

**Sugaya N., Sakurai K., Nakagawa T. (2004)** Development of a headspace GC/MS analysis for carbonyl compounds (aldehydes and ketones) in household products after derivatization with o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine, *Analytical Sciences*, 20(5): 865-70

**Suzuki Y., Nakano N., Suzuki K. (2003)** Portable sick house syndrome gas monitoring system based on novel colorimetric reagents for the highly selective and sensitive detection of formaldehyde, *Environ. Sc. and Tech.*, 37(24): 5695-700

**Toda K., Yoshioka K.I., Mori K. and Hirata S. (2005)** Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry, *Analytica Chimica Acta*, 531(1): 41-49

**Uchiyama S., Aoyagi S. et al. (2004)** Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air, *Atm. Environment*, 38(37): 6319-6326

**Ullrich D., Gleur C., Lusansky C. et al. (2002)** German Environmental Survey of children and teenagers 2000 (GerES IV): a representative population study including indoor pollutants. *Proceedings Indoor Air 2002*, p. 209-214

**VNC (2004)** Revue des enquêtes sur la qualité de l'air intérieur dans les logements en Europe et aux États-Unis, Vincent Nedellec Consultants / Observatoire de la qualité de l'air intérieur

**Witthauer J., Heilemann K.J. et al. (1999)** The applicability of DNPH active collectors as passive collectors for the determination of formaldehyde in indoor air, *Gefahrstoffe Reinhaltung der Luft*, 59(10): 369-373

## **6. LISTE DES ANNEXES**

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
Annexe 1	Inventaire des concentrations en air ambiant	1
Annexe 2	Inventaire des concentrations dans les logements	3
Annexe 3	Inventaire des concentrations dans les écoles et les bureaux	3
Annexe 4	Inventaire des concentrations dans les transports	1
Annexe 5	Inventaire des concentrations dans les autres lieux	1



Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et  
niveaux de concentration mesurés

## ANNEXE 1

Inventaire des concentrations en air ambiant



Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et niveaux de concentration mesurés

## ANNEXE 2

Inventaire des concentrations dans les logements





Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et  
niveaux de concentration mesurés

## ANNEXE 3

Inventaire des concentrations dans les écoles et  
les bureaux



Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et  
niveaux de concentration mesurés

## ANNEXE 4

Inventaire des concentrations dans les transports



Formaldéhyde : état des lieux des techniques analytiques et  
niveaux de concentration mesurés

## ANNEXE 5

### Inventaire des concentrations dans les autres lieux