



## **Mission permanente du LCSQA**

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

**Convention 115/2003**

*Martine RAMEL*  
*Direction des Risques Chroniques*

**DECEMBRE 2003**

# Mission permanente du LCSQA

Laboratoire Central de Surveillance  
de la Qualité de l'Air

## Convention 115/2003

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

DECEMBRE 2003

Marc DURIF – Florence DEL GRATTA - Corinne MANDIN - Martine  
RAMEL – Isabelle ZDANEVITCH

Ce document comporte 46 pages (hors couverture).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	C. MANDIN, M. DURIF, F. DEL GRATTA, I. ZDANEVITCH	Remi PERRET	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Direction des risques chroniques	Responsable Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

### RESUME

#### QUALITÉ DE L'AIR INTÉRIEUR : QUOI DE NEUF EN 2003 ?

1. INTRODUCTION
2. ACTIONS MENÉES EN FRANCE EN 2003
  - 2.1 Réseau RSEIN : Recherche Santé Environnement INTérieur
  - 2.2 Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
  - 2.3 Etablissements Recevant du Public
  - 2.4 Politiques publiques
  - 2.5 Autres travaux
3. TRAVAUX MENÉS PAR LA COMMUNAUTÉ SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE EN 2003
  - 3.1 Recherche
  - 3.2 Actions diverses
  - 3.3 Réglementation - fixation de valeurs guides
4. CONCLUSION
5. REFERENCES

#### UTILISATION DES VÉGÉTAUX POUR LA BIOSURVEILLANCE DE LA POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE

1. INTRODUCTION :
2. RAPPEL DES DÉFINITIONS
3. CHAMPS D'APPLICATION DES BIOACCUMULATEURS
4. ETUDE SUR SITE DE L'INERIS EN 2003
5. CONCLUSIONS DES TRAVAUX 2003
6. RÉFÉRENCES

#### UTILISATION DES NEZ ÉLECTRONIQUES EN AUTOSURVEILLANCE

1. INTRODUCTION
2. POUR MIEUX COMPRENDRE LE NEZ ELECTRONIQUE
  - 2.1 Le nez électronique
  - 2.2 objectif du nez électronique
3. TESTS EN LABORATOIRE
4. MESURES EN STATION D'ÉPURATION DES EAUX
5. RESULTATS DES ESSAIS SUR SITE
  - 5.1 Première campagne
  - 5.2 Seconde campagne
6. CONCLUSIONS

#### MICROCAPTEURS VEILLE TECHNOLOGIQUE

1. INTRODUCTION
2. PARTICIPATION AU CMC2
  - 2.1 Journée du 22 mai 2003 : thème : Capteurs et nanotechnologie
  - 2.2 Journée du 24 octobre 2003 : thème : Microcapteurs et microréacteurs.
3. TRAVAUX EFFECTUÉS PAR AIR NORMAND
4. TRAVAUX MIS EN ŒUVRE AU CEA CADARACHE
5. QUELQUES DÉVELOPPEMENTS À L'ÉTRANGER
6. VALORISATION DES TRAVAUX DU LCSQA
7. CONCLUSION
8. REFERENCES

## RESUME

Depuis la création du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l’Air, l’INERIS assure ses missions d’appui technique au dispositif national de surveillance par la réalisation d’études spécifiques tant expérimentales que théoriques, définies annuellement.

En parallèle à ces études spécifiques, des actions à caractère général ou particulier, mais relativement ponctuelles dans le temps, doivent être menées de façon permanente.

Il s’agit, par exemple:

- d’apporter des réponses ponctuelles aux demandes d’assistance de la part des réseaux, sur des sujets qui ne font pas l’objet d’études spécifiques,
- de proposer des formations ou des transferts de compétences sur des sujets ciblés,
- de rédiger des notes de synthèses, concernant, en particulier des travaux de l’INERIS réalisés sur des financements publics, en dehors du LCSQA, intéressant les AASQA (activité d’appui technique au MEDD, travaux de recherche),
- de réaliser des actions ponctuelles d’expertise,
- de mener des travaux de veille scientifique ou technologique...

Dans ce contexte, le programme plus général intitulé “ Mission permanente ” regroupe l’ensemble de ces actions d’assistance, de soutien technique et scientifique aux AASQA, et de valorisation des travaux qui ne concernent pas les sujets traités dans les études spécifiques.

En 2003, outre le document de synthèse générale des travaux de l’INERIS au sein du LCSQA, diffusé en mai 2003, les actions menées dans le cadre de ce programme ont concerné quatre thèmes distincts, qui font l’objet de quatre parties indépendantes du présent rapport :

- **Synthèse concernant la surveillance de la qualité de l’air intérieur**

A l’heure où en France, la problématique de la qualité de l’air intérieur suscite de plus en plus d’intérêt et est à l’origine de campagnes de mesure dans les environnements clos à plus ou moins grande échelle, il nous est apparu intéressant :

- de rassembler dans un même document un inventaire des travaux français ;
- de suivre les travaux rapportés dans la littérature scientifique internationale, aussi bien en terme de recherche, que d’évaluation et de gestion et d’en extraire les éléments nouveaux.

La présente synthèse qui reprend les travaux de l’année 2003 ne prétend cependant aucunement à l’exhaustivité.

Le suivi des travaux en cours aussi bien en France, qu’à l’étranger met clairement en lumière les très nombreux aspects de la problématique aussi bien en terme de substances concernées, que de lieux investigués et de pathologies potentiellement corrélées.

- **Utilisation des végétaux pour la biosurveillance de la pollution atmosphérique**

Compte tenu de l'intérêt de certaines AASQA pour tester la validité des lichens ou des autres végétaux en tant qu'indicateurs de la qualité de l'air ou bio-capteurs, il a été proposé d'effectuer une veille scientifique sur ce sujet. En 2003, les travaux de l'INERIS, menés par ailleurs dans le cadre de la surveillance des sites industriels (activité d'appui au MEDD) sont mis à disposition des AASQA, d'une part pour ce qui concerne la définition des différentes stratégies de biosurveillance et leurs champs d'application et d'autre part pour ce qui concerne les premières expérimentations de l'INERIS sur site. Ces essais ont porté sur l'utilisation de bioaccumulateurs afin de d'évaluer les qualités métrologiques des « Moss bas » par rapport aux systèmes conventionnels de mesure des retombées et de cartographier les dépôts métalliques autour d'un site industriel.

L'utilisation des Moss bags pour l'évaluation des retombées métalliques d'un site industriel s'est révélée être un outil simple, peu onéreux, pratique et rigoureux. Les résultats de la campagne réalisée ont permis de distinguer les points les uns par rapport aux autres, d'établir un protocole de préparation, d'exposition et d'analyse de moss bags, et d'évaluer les intérêts de cet outil.

- **Utilisation des nez électroniques en autosurveillance dans l'environnement**

Suite à une demande du MEDD, une étude des performances attendues des nez électroniques en autosurveillance des atmosphères odorantes, et lors des contrôles périodiques a été lancée par l'INERIS en 2001 et 2002. Les enseignements acquis au cours de ces investigations méritaient de faire l'objet d'une note de synthèse à l'intention des AASQA, afin d'appréhender quelques premières notions concernant ces nouvelles technologies souvent proposées pour la surveillance des odeurs, et d'en connaître les limites et contraintes d'utilisation.

Les principaux enseignements suivants doivent être retenus :

- L'influence de l'humidité s'avère un problème majeur pour des applications en air ambiant extérieur.
- Le nez est capable de distinguer des composés appartenant à différentes familles, mais à l'intérieur d'une famille il n'est pas toujours facile d'identifier clairement un produit.
- Pour effectuer des mesures sur le terrain, l'apprentissage doit se faire sur le site étudié, avec le mélange odorant qui sera suivi, ce qui limite beaucoup l'utilisation de ces appareils pour les AASQA qui interviennent sur des sites industriels toujours différents.
- Il convient de mettre en œuvre des protocoles rigoureux afin de s'affranchir des phénomènes de dérive et de stabilité des capteurs.
- Le fonctionnement de l'appareil est simple à assimiler, en revanche le traitement statistique des données l'est beaucoup moins. Le dépouillement des résultats est long et contraignant (nous avons estimé à plus d'un mois et demi le temps nécessaire à « l'apprentissage du nez » et le dépouillement pour deux semaines de mesures).

Nous avons envisagé, dans un premier temps, d'utiliser les nez électronique comme moyen de suivi global d'atmosphère odorante près de sources industrielles. Cette possibilité est totalement exclue en raison de la phase d'apprentissage qui doit être spécifique, et qui est beaucoup trop lourde.

- **Veille technologique dans le domaine des microcapteurs**

Suite à la campagne d'essais sur 13 sites des AASQA, de microcapteurs d'ozone MICS, les travaux ont marqué une pause à l'INERIS en 2003. Cependant, les développements se poursuivent dans les laboratoires tant français qu'étrangers, et sont complétés d'essais sur sites. Nous continuons de suivre ces travaux, notamment par la participation aux clubs et congrès dans le domaine.

On voit que le développement de nouvelles techniques, et plus encore, l'intégration de techniques existantes dans des systèmes complexes, permet d'étendre le champ d'application des micro-capteurs, et en particulier les gains en terme de sensibilité et sélectivités sont réels. Cependant, la stabilité au cours du temps des dispositifs, et plus encore des procédures simples de calibration, ne sont généralement pas cités, or c'est à notre avis le frein le plus important, compte-tenu des performances actuelles des micro-systèmes, à une large utilisation de ces produits. Néanmoins, tant des fabricants de capteurs comme MICS, que des équipes qui se lancent dans ces applications comme le CEA Cadarache, ont entendu nos remarques et commencent à travailler sérieusement à cet aspect de calibration.

# **Qualité de l'air intérieur : Quoi de neuf en 2003 ?**

*Corinne MANDIN*

*Unité Evaluation des Risques Sanitaires  
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 12 pages.

# **QUALITE DE L'AIR INTERIEUR : QUOI DE NEUF EN 2003 ?**

## **1. INTRODUCTION**

---

A l'heure où en France, la problématique de la qualité de l'air intérieur suscite de plus en plus d'intérêt et est à l'origine de campagnes de mesure dans les environnements clos à plus ou moins grande échelle, il apparaît intéressant :

- de rassembler dans un même document un inventaire des travaux français ;
- de suivre les travaux rapportés dans la littérature scientifique internationale, aussi bien en terme de recherche, que d'évaluation et de gestion et d'en extraire les éléments nouveaux.

C'est l'objectif du présent document qui reprend les travaux de l'année 2003. Il ne prétend cependant aucunement à l'exhaustivité.

## **2. ACTIONS MENEES EN FRANCE EN 2003**

---

Ce chapitre ne prétend pas à l'exhaustivité. Il a seulement pour but de fournir des informations variées et d'apporter un éclairage sur diverses actions menées en France dans le domaine de la qualité de l'air intérieur.

### **2.1 RESEAU RSEIN : RECHERCHE SANTE ENVIRONNEMENT INTERIEUR**

#### **2.1.1 Rappel : Structuration et objectifs du réseau**

Le réseau RSEIN (Recherche Santé Environnement INTérieur), mis en place en 2001 et animé par l'INERIS, a vocation à rassembler les experts français ayant des activités de recherche dans le domaine de la qualité de l'environnement intérieur. A ce jour, il est constitué d'une trentaine d'acteurs français de cette thématique, dont un représentant des AASQA (Air Normand). En relation étroite avec l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, le réseau RSEIN joue un rôle de veille et d'information scientifique et technique. Ces deux entités agissent en synergie et sont ainsi pleinement complémentaires.

Avec le soutien financier du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable et de la Direction Générale de la Santé, le réseau RSEIN mène la veille scientifique sur le sujet afin d'accroître la visibilité de la thématique en France et de favoriser la communication entre chercheurs, évaluateurs des risques sanitaires et gestionnaires. Cette action de veille scientifique doit apporter des éléments importants pour la mise en place de programmes de recherche sur l'évaluation des risques sanitaires liés à l'environnement intérieur, besoin émergent en terme de santé publique. A moyen terme, elle devra permettre d'apporter des éléments objectifs d'évaluation, utiles aux décideurs pour l'orientation des politiques publiques de surveillance des espaces clos.



Les objectifs précédemment cités passent par les réalisations suivantes :

- la publication d'un **bulletin trimestriel de veille scientifique** qui rassemble d'une part des synthèses et analyses critiques des travaux récents menés par la communauté scientifique internationale, et d'autre part, des informations relatives aux politiques publiques, à la réglementation, aux congrès, publications et sites Internet d'intérêt ;
- l'animation d'un **site Internet** (<http://rsein.ineris.fr>)<sup>1</sup> par la mise en ligne du bulletin de veille, des listes d'articles scientifiques recueillis par la veille scientifique et d'informations diverses (actualités des congrès, des publications, des nouveaux liens web intéressants...) ;
- la préparation de l'organisation de **journées scientifiques nationales annuelles**.

### 2.1.2 Veille scientifique RSEIN en 2003

Quatre numéros du bulletin trimestriel de veille scientifique *Info Santé Environnement Intérieur* sont parus en 2003 (N°4 à N°7). Les enseignements de la veille scientifique sont détaillés dans le paragraphe 3.1.1 relatif à la recherche internationale.

### 2.1.3 Rencontre “Particules et qualité de l'air intérieur”

A l'occasion de la visite à l'INERIS de Milan Jamriska, chercheur à l'*International Laboratory for Air Quality and Health, Queensland University of Technology*, Brisbane<sup>2</sup>, un après-midi thématique a été organisé par le réseau RSEIN sur la problématique de la pollution particulaire intérieure :

- Milan Jamriska a présenté les travaux de recherche menés en Australie sur la thématique “Particules” : comportement (phénomènes d'adsorption/désorption sur les matériaux, phénomènes de coagulation), pénétration de la pollution particulaire extérieure, rôle de la ventilation et de la filtration (cf. ses dernières publications [Jamriska, 2003-a] [Jamriska, 2003-b]) ;
- Frédérique Grimaldi, Faculté de Pharmacie de Marseille, a donné les premiers résultats concernant les particules de l'étude “Sentinelles de l'air” menée sous l'égide de l'APPA, Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique, dans les villes françaises de Grenoble, Dunkerque, Lille et Marseille. 30 “sentinelles” par ville sont recrutées pour porter des capteurs passifs de NO<sub>x</sub> et BTEX, tandis que des prélèvements actifs de CO et PM<sub>2,5</sub> sont effectués (exposition personnelle et mesures en intérieur). La corrélation éventuelle entre l'exposition personnelle totale aux particules et les concentrations intérieures peut ainsi être établie ;
- Yvon Le Moullec, Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris a présenté les résultats de l'étude menée avec le CSTB, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, du transfert de la pollution particulaire urbaine à l'intérieur d'un logement à Vincennes. L'appartement témoin était vide et les échanges d'air avec l'extérieur parfaitement maîtrisés et connus, ce qui a permis de déterminer la pénétration de la pollution particulaire vers l'intérieur d'un logement en ville, puis l'évolution des teneurs intérieures ;

---

<sup>1</sup> Un lien est permis à partir du site web du LCSQA vers le site du réseau RSEIN.

<sup>2</sup> <http://www.ilqah.qut.edu.au/>

- Claudine Béghein et Jérôme Bouilly, Laboratoire d'Études des Phénomènes de Transfert Appliqués au Bâtiment, Université de La Rochelle, ont respectivement abordé la modélisation du transfert de particules solides dans une cavité ventilée par un système dynamique d'ordre faible et l'impact de la ventilation sur la dispersion des particules dans une enceinte ;
- Laurence Bordenave, Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, a abordé les aspects microbiologiques de la pollution intérieure en traitant la notion de profil granulométrique des légionelles.

Les diapositives présentées par les différents orateurs sont téléchargeables sur le site Internet du réseau RSEIN<sup>3</sup>.

## 2.2 OBSERVATOIRE DE LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

En 2003, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur a poursuivi l'exploitation des données de la campagne pilote<sup>4</sup> menée en 2001 dans 90 logements de trois régions françaises. Le traitement de ces données (présenté dans le rapport exécutif [CSTB, 2003]) a fourni de nouveaux éléments concernant notamment les déterminants des concentrations intérieures en formaldéhyde et les taux de renouvellement d'air des logements. Par ailleurs, ces travaux ont débouché sur la validation des méthodes d'investigation et de mesurage. Une classification des polluants de l'environnement intérieur selon leur impact sanitaire à court et long terme a été proposée et une première liste de polluants prioritaires établie. Ces polluants feront l'objet des mesures réalisées pendant la campagne opérationnelle. Les **paramètres ainsi mesurés** sont les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, hexaldéhyde et acroléine), les composés organiques volatils (benzène, toluène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, xylènes, 1,4-dichlorobenzène, 1,2,4 triméthylbenzène,  $\alpha$ -pinène, limonène, éthylbenzène, n-décane, n-undécane, styrène), le CO (dans l'environnement et dans l'air expiré), les particules fines en suspension, les allergènes d'animaux (chiens, chats et acariens) et de moisissures (*Alternaria altanata* et *Aspergillus fumigatus*), le radon et le rayonnement gamma, ainsi que les paramètres de confort/confinement (dioxyde de carbone, température et humidité relative) et les débits d'air extrait aux bouches de ventilation. Par ailleurs, la méthodologie d'échantillonnage et de recrutement des logements a été validée et a permis le tirage au sort des communes enquêtées. Les questionnaires d'enquête ont été finalisés et optimisés. La campagne opérationnelle menée dans 710 logements répartis sur tout le territoire français métropolitain a débuté au second semestre 2003. Informations complémentaires et détaillées sur : <http://www.air-interieur.fr>.

---

<sup>3</sup> <http://rsein.ineris.fr>, Rubrique "Actualités/Agenda"

<sup>4</sup> Rapport exécutif de la campagne pilote : cf. référence [CSTB, 2002]

## 2.3 ETABLISSEMENTS RECEVANT DU PUBLIC

Concernant les enceintes ferroviaires souterraines d'une part, dans la **circulaire DGS/SD7B N°2003-314 du 30 juin 2003**, la Direction Générale de la Santé demande que deux actions soient menées par les exploitants. D'une part, un plan de surveillance de la qualité de l'air doit être mis en place : mesures des concentrations en NO<sub>2</sub>, hydrocarbures aromatiques monocycliques et PM<sub>10</sub>, détermination des teneurs en métaux (fer, nickel, chrome, manganèse, plomb, cadmium), silice cristalline, fibres et hydrocarbures aromatiques polycycliques des PM<sub>10</sub>. D'autre part, les sources de pollution doivent être identifiées et une stratégie de réduction de celles-ci définie. On peut rappeler l'existence de la norme XP X 43-105 de mars 2002 relative à l'audit de la qualité de l'air intérieur dans les locaux non industriels : Moyens de transports en commun et gares.

Concernant la problématique "radon" d'autre part, les pouvoirs publics s'attachent depuis plusieurs années déjà à la gestion du radon dans les ERP sur la base de la recommandation Euratom 90/143 relative à la protection de la population contre les dangers de l'exposition au radon à l'intérieur des bâtiments. **L'arrêté du 15 juillet 2003** relatif aux conditions d'agrément d'organismes habilités à procéder aux mesures d'activité volumique du radon dans les lieux ouverts au public, paru au JO N°188 du 15 août 2003, est venu compléter les précédents textes parmi lesquels on peut citer les circulaires ministérielles DGS/VS 5 et DGUHC N°99-46 du 27 janvier 1999 et DGS/VS 5 N°99-289 du 20 mai 1999 relatives à l'organisation de la gestion du risque lié au radon, et DGS 2001/303 du 2 juillet 2001 relative à la gestion du risque lié au radon dans les ERP.

## 2.4 POLITIQUES PUBLIQUES

### 2.4.1 Environnement

**Dans le cadre de la communication en Conseil des Ministres sur la pollution de l'air du 5 novembre 2003 [MEDD, 2003], la ministre de l'Ecologie et du Développement Durable a annoncé que, en parallèle des mesures destinées à la réduction des émissions industrielles, des sources mobiles et des activités résidentielles, la recherche se poursuivrait pour améliorer la prévention des autres pollutions de l'air au titre desquelles figure la qualité de l'air à l'intérieur des logements.** La qualité de l'air à l'intérieur des logements ou des lieux public confinés fait partie des "sujets de préoccupation moins connus, mais probablement d'importance sanitaire équivalente". **La mise en place de l'Observatoire de la Qualité de l'Air intérieur en 2001 et le lancement de sa campagne dans 710 logements, ainsi que le renforcement de la surveillance et de la communication relatives aux intoxications par le monoxyde de carbone, sont rappelées.**

## 2.4.2 Santé

En France, dans le cadre de la **Loi d'Orientation de Santé Publique**, un rapport d'analyse des connaissances disponibles en terme de santé publique et des besoins actuels qui en découlent a été élaboré sur la base des éléments du Haut Comité de Santé Publique (HCSP), des travaux récents de l'OMS et de consultations d'experts. Le chapitre 'Santé - Environnement' consacre une de ses cinq thématiques aux pollutions de l'habitat que sont celles dues au **radon**, au **monoxyde de carbone** et au **plomb**. Les stratégies d'action pour atteindre d'ici 5 ans les objectifs de réduction de l'exposition au radon, de réduction de 30 % de la mortalité par intoxication par le monoxyde de carbone et de diminution de 50 % de la prévalence du saturnisme (plombémie > 100 µg/l) chez l'enfant, sont présentées [Santé, 2003-a].

Le Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHPPF) a été chargé par la Direction Générale de la Santé, en 2000, d'apprécier l'exposition des usagers qui fréquentent les réseaux ferroviaires souterrains d'Ile-de-France (RATP et SNCF). Deux avis relatifs à l'élaboration de valeurs guides de qualité de l'air dans les enceintes ferroviaires souterraines ont déjà été émis par la section "Milieux de vie" du CSHPPF, les 5 avril et 3 mai 2001. Dans la **circulaire DGS/SD7B N°2003-314 du 30 juin 2003**, la Direction Générale de la Santé demande aux préfets de région et de département de transmettre ces deux avis aux exploitants de transports collectifs ferroviaires souterrains (Les métros de Paris, Lyon, Marseille, Toulouse, Lille, Rennes, Rouen, Clermont-Ferrand et la SNCF sont concernés). Les deux actions à mener par les exploitants, par ailleurs déjà évoquées au paragraphe 2.3, peuvent être rappelées. D'une part, un plan de surveillance de la qualité de l'air doit être mis en place : mesures des concentrations en NO<sub>2</sub>, hydrocarbures aromatiques monocycliques et PM<sub>10</sub>, détermination des teneurs en métaux (fer, nickel, chrome, manganèse, plomb, cadmium), silice cristalline, fibres et hydrocarbures aromatiques polycycliques des PM<sub>10</sub>. D'autre part, les sources de pollution doivent être identifiées et une stratégie de réduction de celles-ci définie. Le 8 juillet 2003, le CSHPPF a rendu **deux nouveaux avis formulant de nouvelles recommandations aux exploitants de réseaux ferroviaires souterrains d'Ile-de-France** concernant la caractérisation de la pollution atmosphérique dans leurs enceintes [Santé, 2003-b].

## 2.4.3 Logement

**Dans le cadre de la Loi Urbanisme et Habitat N°2003-590 du 2 Juillet 2003 parue au Journal Officiel N°152 du 3 Juillet 2003, l'article 81 annonce l'intégration au Code de la construction et de l'habitation de l'article L. 131-7 concernant la prévention des intoxications au monoxyde de carbone dans les locaux existants et les constructions nouvelles [Sénat, 2003].**

## 2.5 AUTRES TRAVAUX

### 2.5.1 Normalisation

La norme NF EN ISO 16017-2 "Air intérieur, air ambiant et air des lieux de travail – Échantillonnage et analyse des composés organiques volatils par tube à adsorption/désorption thermique/chromatographie en phase gazeuse sur capillaire – Partie 2 : échantillonnage par diffusion" est parue en octobre 2003. Elle présente une méthode pour mesurer les vapeurs d'un grand nombre de Composés Organiques Volatils (y compris hydrocarbures halogénés, esters, éthers de glycol, alcools) dans l'air ambiant, à l'intérieur des bâtiments et sur les lieux de travail.

Sur le canevas des normes XP X 43-401, XP X 43-403 et XP X 43-105<sup>5</sup> déjà parues, des projets de normes relatives aux audits de la qualité de l'air intérieur dans les établissements scolaires, les piscines et les parkings souterrains et tunnels sont en cours d'élaboration.

### 2.5.2 Soutenance de thèses

Deux thèses traitant de la problématique de la qualité de l'air intérieur, menées au LEPTAB, Laboratoire d'Etudes des Phénomènes de Transfert Appliqués au Bâtiment de l'Université de La Rochelle, sous la direction de Francis Allard et Patrice Blondeau, ont été soutenues en 2003<sup>6</sup> :

- Vlad Iordache : Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire - Recherche de moyens de prédiction et de protection, Thèse soutenue le 29 Janvier 2003 à l'Université de La Rochelle ;
- Andreï Damian : Modélisation zonale de la qualité de l'air à l'intérieur des bâtiments : Application à l'évaluation de l'exposition des occupants, Thèse en co-tutelle entre l'Université de La Rochelle et l'Université Technique de la Construction de Bucarest, soutenue le 11 Juillet 2003 à Bucarest.

### 2.5.3 Gestion de la problématique Radon

Outre la parution (abordée au paragraphe 2.3) de l'arrêté du 15 juillet 2003 relatif à la mesure du radon dans les établissements recevant du public, on peut citer la publication en octobre 2003 des travaux du groupe piloté par l'Institut de Veille Sanitaire, réunissant les organismes impliqués dans le domaine des mesures des niveaux de radon et des risques associés [InVS, 2003]. Ce groupe avait pour mission de proposer des **recommandations pour la mise en place d'un système de surveillance des expositions au radon**. En effet, le radon, cancérigène pulmonaire avéré, deuxième facteur de risque connu de cancer du poumon après le tabac en terme d'impact, est une des principales sources d'exposition aux rayonnements ionisants de la population générale du fait qu'il s'accumule dans l'atmosphère des bâtiments. Or, ce risque peut être diminué en réduisant les concentrations intérieures de radon par l'adoption de mesures techniques connues et désormais disponibles pour l'habitat neuf, comme pour l'existant. Le système de surveillance à mettre en place devra permettre d'identifier les populations cibles prioritaires en termes de risques liés au radon, de suivre les expositions de ces populations et d'en quantifier l'impact sanitaire selon les régions. *In fine*, ceci doit permettre d'adapter les recherches et les mesures de surveillance, et d'orienter les politiques de santé publique liées au radon et d'en mesurer l'efficacité. Cela nécessite au préalable de compléter les mesures de radon existantes, de centraliser et partager les informations et de renforcer les compétences sur le terrain.

---

<sup>5</sup> Respectivement pour les bureaux et locaux similaires, pour les bâtiments à usage d'habitation et locaux similaires et pour les transports en commun et gares.

<sup>6</sup> Pour tout renseignement, s'adresser à [patrice.blondeau@univ-lr.fr](mailto:patrice.blondeau@univ-lr.fr)

### 2.5.4 Etude Greenpeace

L'Association Greenpeace<sup>7</sup> a organisé des campagnes de prélèvements et d'analyses des poussières de logements français. 10 foyers ont été sélectionnés dans chacune des 5 villes de France couvertes par l'opération : Lille, Nantes, Paris, Toulouse et Lyon. Cinq familles de composés ont été recherchées : les alkylphénols, les retardateurs de flamme au brome, les organoétains, les esters de phtalates et les paraffines chlorés à chaîne courte. Des teneurs significatives ont été mesurées, sans que les sources précises n'aient pu être identifiées pour autant. Ces résultats, même s'ils ne sont pas représentatifs des teneurs intérieures de ces polluants dans les habitations françaises et qu'ils ne permettent pas de conclure quant aux expositions des occupants des logements investigués, révèlent la présence potentielle dans l'environnement intérieur de substances hautement toxiques pour la santé humaine.

## 3. TRAVAUX MENES PAR LA COMMUNAUTE SCIENTIFIQUE INTERNATIONALE EN 2003

---

### 3.1 RECHERCHE

#### 3.1.1 Publications dans la littérature scientifique internationale

Les substances ayant fait l'objet de publications scientifiques récentes sont très diverses. En plus des COV<sup>8</sup> et aldéhydes/cétones largement étudiés, les **composés organiques semi-volatils**, que l'on retrouve ainsi pour partie dans les poussières des habitations, font l'objet de plus en plus d'études, allemandes et américaines quasi exclusivement. On compte parmi ces substances :

- les pesticides (diazinon, chlorpyrifos, pyréthriinoïdes et organochlorés sont les plus fréquemment recherchés) ;
- les phtalates et leurs esters (utilisés comme plastifiants dans les revêtements de sols, les jouets -produits en PVC notamment-, ainsi que les cosmétiques) ;
- les alkylphénols (utilisés dans les peintures, textiles, ainsi que les cosmétiques) ;
- les HAP, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (résidus de procédés de combustion dans l'habitat ou d'origine industrielle) ;
- les PCB, Polychlorobiphényles (furent utilisés dans les produits de construction) ;
- les retardateurs de flamme, halogénés (composés perfluorés ou polybromés) ou non (organophosphorés) incorporés dans les textiles ou les plastiques, polyuréthane par exemple.

---

<sup>7</sup> [http://www.greenpeace.org/france\\_fr/](http://www.greenpeace.org/france_fr/)

<sup>8</sup> COV : Composés Organiques Volatils

La problématique des **particules** est très présente avec la mise en œuvre de mesurages en nombre, et non plus uniquement en masse, des particules fines ( $PM_{2,5}$ ) et ultra-fines ( $PM_{1^0}$ ). Les études s'attachent également à approfondir la connaissance des différents phénomènes d'adsorption/désorption des particules sur les matériaux, de coagulation des particules entre elles, de formation de particules par réaction chimique en phase homogène entre l'ozone (provenant de l'extérieur) et les terpènes (émis par le bois ou les produits d'entretien) et de quantification de la part de la pollution particulaire intérieure attribuable à la pollution de l'air ambiant extérieur. La compréhension de ces phénomènes est fondamentale pour une meilleure connaissance des expositions humaines.

Concernant la présence des **métaux lourds** dans l'environnement intérieur, seules quelques études américaines s'y intéressent. Elles sont principalement consacrées au plomb. Cependant, une étude récente a mis en évidence la présence de nombreux métaux (V, Hg, Zn, Pb, Mg, Fe, Al, Cu<sup>10</sup>) dans des résidences de la ville de Baltimore.

Pour ce qui est de la **pollution microbiologique**, aucun nouvel élément fondamental n'est à signaler. Bactéries et endotoxines, moisissures et mycotoxines, allergènes d'acariens, de chats, de chiens font toujours l'objet de très nombreuses études, d'autant que la controverse quant aux effets sanitaires imputables aux moisissures est toujours virulente et d'actualité et nécessite de fait l'acquisition de résultats de recherche supplémentaires.

Par ailleurs, la détermination des concentrations intérieures passe également par le recours à la modélisation (de la circulation des masses d'air et des polluants ; des réactions des polluants entre eux et avec les surfaces ; des transferts air extérieur → air intérieur, transferts de particules principalement).

Enfin, la recherche concerne également des problématiques très spécifiques à certains pays, comme la présence de HAP dans les habitats chinois en raison de la combustion d'encens ou de certaines pratiques de cuisson alimentaire, ou dans les foyers australiens en raison de la combustion de bois d'eucalyptus.

Parmi **les lieux** investigués et les populations sensibles prises en considération, **les écoles et crèches** et les enfants font l'objet d'un nombre d'études très important. Cependant, de manière générale, **un très large panel d'espaces clos est étudié** : logements résidentiels, bureaux, transports (voitures, trains, avions), piscines, centres commerciaux, parkings souterrains, restaurants (comparaison zones fumeurs et non-fumeurs), et de manière plus anecdotique, musées, patinoires et cabinets dentaires. On note tout particulièrement des études récentes dans les piscines qui attirent l'attention sur les risques sanitaires liés à l'exposition aux produits dérivés de la chloration des piscines, et ce non seulement pour les travailleurs, mais également pour les enfants. Les dérivés chlorés pourraient en effet jouer un rôle dans l'incidence croissante de l'asthme et des allergies.

---

<sup>9</sup>  $PM_{2,5/1}$  : Particules de diamètre aérodynamique médian inférieur à 2,5/1  $\mu m$

<sup>10</sup> Vanadium, Mercure, Zinc, Plomb, Magnésium, Fer, Aluminium, Cuivre

Concernant les **effets sanitaires**, ils sont tout aussi nombreux et variés que les substances qui sont suspectées d'en être partiellement ou totalement la cause. Cependant, **l'asthme**, pour lequel il s'avère de plus en plus évident qu'une mauvaise qualité de l'air intérieur est un facteur aggravant, est très largement étudié actuellement. Troubles respiratoires et immunitaires, ainsi que les symptômes plus généraux du type du *Sick Building Syndrome* ou de la sensibilité chimique multiple, sont toujours étudiés. La prise en compte des effets cardiovasculaires semble émerger. Enfin, pour ce qui est des effets cancérigènes, il s'agit essentiellement du cancer du poumon corrélé à des expositions au radon chez les fumeurs.

En terme d'**évaluation des risques sanitaires** *stricto sensu*, les études pour la plupart américaines font état de larges enquêtes couplant mesures des concentrations intérieures en polluants dans différents micro-environnements, mesures des expositions personnelles et suivi des biomarqueurs tels que les métabolites urinaires, sanguins ou présents dans l'air exhalé. Ces études sont combinées à la détermination des budgets espace-temps-activité. Elles ne procèdent en revanche pas encore à l'évaluation quantitative des risques sanitaires et à la hiérarchisation de ceux-ci en fonction des substances et des lieux.

Du point de vue des **techniques d'amélioration de la qualité de l'air intérieur**, on peut citer la poursuite des développements suivants : la décomposition des polluants par oxydation photochimique (catalyseur : oxydes de titane et de manganèse, TiO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub>), les nouvelles formulations de peintures, l'élaboration de matériaux empêchant la prolifération des moisissures, la présence de plantes, les techniques d'ionisation de l'air.

### 3.1.2 Congrès international triennal *Healthy Buildings*

En alternance avec *Indoor Air*, le congrès *Healthy Buildings*, qui se tient tous les 3 ans depuis 1988, représente un des congrès officiels de l'ISIAQ (*International Society of Indoor Air Quality and Climate*). Initialement prévue pour se tenir en juillet, l'édition de 2003 a été reportée au mois de décembre (du 7 au 11) en raison de l'épidémie de SRAS du printemps 2003, qui a touché Singapour.

Outre les sessions plénières (2 ou 3 par jour), se sont tenues en parallèle d'une part des sessions thématiques avec exposés oraux en première partie, puis présentations orales des posters en seconde partie, et d'autre part des workshops.

Les sessions plénières ont abordé des aspects globaux tels que l'évolution des problématiques en matière de QAI au cours du XX<sup>ème</sup> siècle (Spengler J.), la prise en compte des attentes des occupants (Levin H.), les spécificités de la problématique dans les pays en voie de développement (Smith K.), les relations avec la qualité de l'air extérieur (Morawska L.) et les challenges et perspectives des années à venir (Fanger O.). Les aspects d'impact de l'environnement intérieur sur la productivité des travailleurs, largement évoqués tout au long de la conférence, ont également fait l'objet d'une présentation en session plénière (Tanabé S.).

Les thèmes des sessions parallèles étaient les suivants : microbiologie, substances chimiques, particules, ventilation, effets sanitaires, confort thermique, économie d'énergie, approche coût-bénéfice, maîtrise d'œuvre et maintenance des bâtiments sains, innovations technologiques, dont une session dédiée aux spécificités climatiques, standards et guidelines, et politiques publiques.



Globalement, du point de vue de la qualité de l'air intérieur (aspects relatifs au confort et à l'énergie mis à part), peu de sujets nouveaux, tant en terme de substances recherchées que de lieux investigués, sont apparus. Un très grand nombre de présentations concernait des mesures de Composés Organiques Volatils et aldéhydes/cétones dans l'air intérieur. Un nombre également relativement conséquent des exposés traitait des émissions de matériaux : les tests en chambre expérimentale ou au moyen de la cellule FLEC sont toujours à l'ordre du jour. Les émissions des produits de consommations (cosmétiques, produits de bricolage) n'ont en revanche pas fait l'objet de présentation.

Du point de vue des espaces investigués, les logements et les bureaux sont les plus étudiés ; seuls quelques travaux menés dans des écoles ont été présentés.

Au sujet des effets sanitaires corrélés à la QAI, la très grande majorité des articles concernait le SBS, Syndrome des Bâtiments Malsains. On note cependant une publication coréenne (Kim Y.) s'intéressant aux effets cancérigènes des polluants de l'air intérieur : formaldéhyde et radon ressortent comme les polluants les plus problématiques, une publication finlandaise (Metiainen P.) relative aux émissions par les revêtements de sols en PVC et effets sanitaires (irritations des voies respiratoires, maux de tête, fatigue) du 2-éthyl-1-hexanol et une publication allemande (Wiesmüller G.A.) sur les biomarqueurs présents dans les sécrétions nasales après exposition à des polluants de l'air intérieur. Par ailleurs, deux articles (Leyten J. et Heslop K.) ont abordé la contribution des facteurs psychiques dans les effets sanitaires liés à une mauvaise QAI.

Cependant, des travaux novateurs proposant une hiérarchisation (en terme sanitaire) des polluants de l'air intérieur (Mosqueron L., Lam A.K.M.), des indicateurs de qualité sanitaire des bâtiments (Hasselaar E., Roulet C.A.) et des démarches de mise en place de valeurs guides (Maroni M.) ont été présentés. Certaines de ces actions ont été menées dans le cadre du projet HOPE, *Health Optimization Protocol for Energy-efficient buildings*, qui mobilise 14 instituts de 9 pays européens. Un site web rapportant les travaux de ce projet devrait être prochainement ouvert au public.

Enfin, en terme de politiques publiques mises en œuvre dans le domaine de la qualité de l'air intérieur, seules 2 publications ont abordé ce sujet : d'une part la campagne d'information et d'éducation menée en Finlande en 2002 (Säteri J.) et d'autre part la gestion de la problématique radon en Allemagne (Lehmann R.).

La prochaine conférence *Healthy Buildings* se tiendra en 2006 à Lisbonne.

### 3.2 ACTIONS DIVERSES

Parmi les actions menées en dehors du strict cadre de la recherche, de nombreux travaux sont entrepris autour de la **qualité de l'air dans les écoles**. Les canadiens, à l'instar des américains, se sont dotés en mars 2003 d'un outil méthodologique de prise en charge des problèmes de qualité d'air intérieur dans les établissements scolaires. Aux Etats-Unis, le guide *Tools for Schools* destiné à identifier, résoudre et anticiper les problèmes de qualité de l'air intérieur dans les écoles est désormais largement répandu et a été utilisé à ce jour par plus de 10 000 établissements<sup>11</sup>.

Par ailleurs, **les réseaux scientifiques européens** sont toujours très actifs.

---

<sup>11</sup> <http://www.epa.gov/iaq/schools/>

Le groupe *Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure* de l'ECA (*European Collaborative Action*) a publié un nouveau document sur la ventilation, la préservation de la qualité de l'air intérieur et l'utilisation rationnelle de l'énergie [ECA, 2003]. L'ECA fait partie intégrante du Programme Environnement du centre de recherche européen, *Joint Research Centre* (JRC), à Ispra, Italie. Les travaux de l'ECA, basés sur les recherches de chaque pays de la Communauté, mais également sur celles propres au laboratoire existant au JRC, ont débouché sur la publication de 23 rapports traitant des diverses sources de la pollution intérieure (radon, formaldéhyde, NO<sub>2</sub>, COV, biocontaminants), des impacts sanitaires, de la mise en place de valeurs guides, de la relation avec l'économie d'énergie dans les bâtiments. L'avant-dernier rapport paru, *Risk Assessment in Relation To Indoor Air Quality* [ECA, 2000], fournissait l'évaluation des risques sanitaires liés à la présence dans l'air intérieur de divers contaminants : radon, éthers de glycol, particules fines et fumée de cigarette.

D'autres réseaux européens pluridisciplinaires sur la thématique de l'air intérieur se sont constitués [Sundell, 2003] et réalisent de larges revues de la littérature scientifique par thème : EUROVEN (consacré plus particulièrement au rôle de la ventilation), EUROEXPO (qui s'attache aux problèmes liés à l'humidité des bâtiments) et EUROPART (qui étudie des effets sanitaires corrélés aux particules fines et ultrafines des environnements intérieurs). Les travaux de EUROPART ont fait l'objet d'une première publication en 2003 [Schneider, 2003].

Afin justement de pouvoir mieux identifier les acteurs européens de la problématique de l'air intérieur, l'institut pour de l'environnement et la santé publique britannique (*Institute for Environment and Health*) met en ligne<sup>12</sup>, depuis février 2001, la **base de données IERIE, Inventory of European Research on the Indoor Environment**. Cette base, d'accès gratuit, répertorie les programmes européens de recherche sur le thème de l'air intérieur, terminés ou en cours. Outre une requête par mots-clés, il est possible de faire une recherche par chercheur, par institut ou par projet. Chaque résultat fournit un résumé du projet, les coordonnées de son responsable et éventuellement, de ses financeurs, les publications, le site Internet du projet le cas échéant. A ce jour, 131 projets sont répertoriés dans la base IERIE.

### 3.3 REGLEMENTATION - FIXATION DE VALEURS GUIDES

Du point de vue de la réglementation, ou tout au moins de l'élaboration de valeurs guides spécifiques à l'air intérieur, le Royaume-Uni a lancé en 2002 un débat pour la mise en place de valeurs limites dans l'air des habitations. Ces travaux n'ont pas encore abouti à ce jour.

Parallèlement, au niveau de la Communauté Européenne, le **projet INDEX** (Indoor Exposure) piloté par le Centre Commun de Recherche de Ispra (JRC, *Institute for Health and Consumer Protection*, Italie) vise à élaborer des valeurs limites pour 13 polluants dont la présence est avérée dans les environnements clos et présentant des effets sanitaires connus<sup>13</sup>.

---

<sup>12</sup> <http://wads.le.ac.uk/ieh/ierie/index.htm>

<sup>13</sup> Les polluants sont classés en 2 groupes : 1- polluants prioritaires (benzène, formaldéhyde, acétaldéhyde, CO et NO<sub>2</sub>) et 2- polluants pour lesquels il convient d'acquérir des données complémentaires (xylènes (m-p et o), naphthalène, styrène, toluène, α-pinène, d-limonène, NH<sub>3</sub>).

Enfin, aux Etats-Unis, l'Etat de Californie est le plus avancé en terme de réglementation relative à l'air intérieur : d'une part, un groupe d'experts du bureau de l'air de l'Agence californienne de l'environnement<sup>14</sup> doit rendre des propositions au gouverneur en décembre 2003. D'autre part, des standards relatifs aux moisissures dans l'air intérieur sont en cours de fixation dans le cadre de la *Toxic Mold Protection Act*, loi votée en janvier 2002.

## 4. CONCLUSION

---

Le suivi des travaux en cours aussi bien en France, qu'à l'étranger met clairement en lumière les très nombreux aspects de la problématique aussi bien en terme de substances concernées, que de lieux investigués et de pathologies potentiellement corrélées. Même si certains volets sont plus médiatisés (cas des moisissures aux Etats-Unis), la recherche se poursuit globalement de manière équilibrée. Elle demeure indispensable pour l'ensemble des substances et lieux étudiés, tant la demande d'acquisition de connaissances approfondies dans ce domaine est forte. Pour certaines substances dont la présence dans l'air intérieur et les effets sanitaires sont mieux connus, comme le monoxyde de carbone, le radon, l'amiante et la fumée de tabac environnementale, si la recherche fondamentale est moins active, les mesures de gestion et d'information sont toutefois toujours pleinement d'actualité.

---

<sup>14</sup> <http://www.arb.ca.gov/>

## 5. REFERENCES

---

CSTB (2002) Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Rapport exécutif : De la phase préparatoire aux premiers résultats de l'étude pilote

<http://www.air-interieur.org/>

CSTB (2003) Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, Des résultats de l'étude pilote à la définition de la campagne nationale dans les logements

<http://www.air-interieur.org/>

ECA (2000) Risk assessment in relation to indoor air quality, ECA, Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure, Report N°22, EUR 19529 EN, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities

ECA (2003) Ventilation, Good indoor Air Quality, and Rational Use of Energy, ECA, Urban Air, Indoor Environment and Human Exposure, Report N°23, EUR 20741 EN, Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities

InVS (2003) Propositions pour la mise en place et le renforcement d'activités de surveillance des expositions et des risques associés à l'inhalation du radon, Institut de Veille Sanitaire, Département Santé-Environnement

<http://www.invs.sante.fr/publications/2003/radon/index.html>

Jamriska M., Morawska L. (2003-a) Quantitative assessment of the effect of surface deposition and coagulation on the dynamics of submicrometer particles indoors ; Aerosol Science and Technology, 37 (5), 425 - 436

Jamriska M., Morawska L. (2003-b) Control strategies for sub-micrometer particles indoors : model study of air filtration and ventilation ; Indoor Air, 13(2), 96 - 105

MEDD (2003) Communication en Conseil des Ministres sur la pollution de l'air, 5 novembre 2003

<http://www.environnement.gouv.fr/actua/com2003/novembre/media/qualite-air.pdf>

Santé (2003-a) Elaboration de la loi relative à la politique de santé publique

<http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/losp/09environnement.pdf>

Santé (2003-b) Qualité de l'air dans les enceintes ferroviaires souterraines

<http://www.sante.gouv.fr/htm/dossiers/metro/index.htm>

Schneider T. et al (2003) 'EUROPART', Airborne particles in the indoor environment, A European interdisciplinary review of scientific evidence on associations between exposure to particles in buildings and health effects ; Indoor Air, 13(1), 38 - 48

Sénat (2003) Loi Urbanisme et Habitat N°2003-590 du 2 Juillet 2003

<http://www.senat.fr/dossierleg/pjl02-160.html>

Sundell J. et al (2003) European interdisciplinary networks on indoor environment and health, Final Report, National Institute of Public Health, Sweden, Report N°2003:32

[http://www.fhi.se/shop/material\\_pdf/indoornetwork.pdf](http://www.fhi.se/shop/material_pdf/indoornetwork.pdf)

# **Utilisation des Végétaux pour la Biosurveillance de la pollution atmosphérique**

*Marc DURIF*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 6 pages.

# UTILISATION DES VEGETAUX POUR LA BIOSURVEILLANCE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE

## 1. INTRODUCTION :

---

Compte tenu de l'intérêt de certaines AASQA pour tester la validité des lichens ou des autres végétaux en tant qu'indicateurs de la qualité de l'air ou bio-capteurs, il a été proposé d'effectuer une veille scientifique sur ce sujet. En 2003, les travaux de l'INERIS, menés par ailleurs dans le cadre de la surveillance des sites industriels (activité d'appui au MEDD) sont mis à disposition des AASQA, dans ce qui suit.

## 2. RAPPEL DES DEFINITIONS

---

La biosurveillance (ou biomonitoring) se définit comme "l'utilisation des réponses à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution".

La biosurveillance rassemble différents concepts, correspondant à différents types d'utilisations des végétaux, selon les objectifs recherchés :

- le bio-marqueur se situe au niveau infra-individuel: altérations moléculaires, biochimiques, cellulaires ou physiologiques non visibles.
- Le bio-indicateur se place au niveau individuel: altérations physiologiques, tissulaires ou morphologiques visibles.
- Le bio-intégrateur se situe au niveau de la population et/ ou de la communauté: variation densitaire...
- Le bio-accumulateur sert de matrice pour le dosage de différents polluants suite à des mécanismes de transfert et d'accumulation.

En général, on distingue deux types de végétaux de biosurveillance :

- Les végétaux dits **sensibles** répondent au stress causé par la pollution. On étudie alors les changements morphologiques comme l'apparition de nécrose (plants de tabac exposés à l'ozone), la disparition d'espèces (utilisation des communautés de lichens pour déterminer un indice de pureté atmosphérique). On analyse aussi les changements physiologiques en mesurant l'altération de l'activité enzymatique, les modifications de la respiration et de la photosynthèse et les constituants cellulaires (tels que la chlorophylle a et b, les protéines solubles).
- Les végétaux dits **accumulateurs**, ont la capacité de stocker les contaminants dans leurs tissus et sont utilisés pour mesurer les concentration de ces contaminants dans l'environnement (utilisation des mousses pour suivre le dépôt des métaux lourds).

La biosurveillance végétale permet de suivre l'intégration des polluants par la matière vivante. Elle a commencé à être utilisée comme une véritable technique de terrain autour des années 1960, période caractérisée par une forte pollution atmosphérique d'origine industrielle.

D'une façon générale, les principales caractéristiques des bioaccumulateurs utilisés in situ sont les suivantes :

- Accumuler le(s) polluant(s) et ce sans être tué;
- Avoir une distribution spatiale suffisante et être abondant pour être représentatif de la zone étudiée;
- Etre présent toute l'année et fournir suffisamment de tissus pour l'analyse;
- Etre facile à collecter et résistant aux conditions de laboratoire;
- Avoir un facteur de concentration suffisant pour pouvoir être analysé directement sans pré-concentration; et
- Présenter une concentration tissulaire du polluant représentative du niveau de contamination de l'environnement.

### **3. CHAMPS D'APPLICATION DES BIOACCUMULATEURS**

---

La diversité végétale offre un large panel d'organismes utilisables pour des campagnes de biosurveillance. Ces végétaux, que sont les Bryophytes, les Lichens, et les Plantes supérieures, peuvent être employés pour un grand nombre de pollutions. Certaines plantes sont spécifiques d'une pollution, d'autres sont multicibles.

Les utilisations de la biosurveillance sont nombreuses et variés :

- Etudes à échelle locale, régionale, nationale et internationale, pour estimer la pollution de fond.
- Etudes pour déterminer les sources de pollution, ou estimer l'impact d'une installation.
- Etudes préliminaires (cartographie) en vue d'études classiques ultérieures pour localiser judicieusement les futurs points de prélèvements (pluviomètres, échantillonneurs d'air...).
- Etudes sur le long terme pour déterminer l'évolution de la pollution.

C'est le sujet de l'étude qui impose le(s) organisme(s) à employer.

Il existe différentes stratégies de biosurveillance végétale, dont deux types d'approches en bioaccumulation : une approche passive et une approche active (*Garrec et Van Haluwyn; 2002*).

La méthode passive consiste à utiliser les végétaux présents sur le site pour estimer les dépôts d'origine atmosphérique.

Cette approche passive, qui a l'avantage d'être rapide, sous-entend une utilisation des organismes sur place avec les inconvénients de ne pouvoir choisir ni les sites, ni les espèces, ni leur environnement. De plus, *in situ*, les espèces peuvent être stressées à cause d'une exposition chronique aux polluants et de ce fait, leur efficacité à accumuler les métaux est réduite.

L'autre technique, dite active, consiste en la mise en place sur un site défini et pendant une période déterminée, des organismes sélectionnés et/ou cultivés dans des conditions standardisées.

Les techniques les plus utilisées dans la biosurveillance active sont les « moss bags » et le bryocapteur®.

- « Moss bag » (*Denayer ;2000*)

La méthode de biosurveillance à l'aide des « Moss bag » s'applique depuis les années 70. Le principe consiste à étudier la bioaccumulation des métaux lourds par des bryophytes, exempts de contamination, enveloppés dans des petits sachets en nylon afin d'effectuer une évaluation temporelle de la qualité de l'air. Cette technique est très pratique et accessible. En effet, elle nécessite seulement des sachets en nylon dans lesquels les bryophytes sont déposés. On utilisera cette technique dans l'optique de notre échantillonnage.

- Bryocapteur® (*Denayer ;2000*)

Les transplants ne sont plus composés de bryophytes prélevés dans un environnement sain mais de bryophytes cultivés de manière standardisée à partir d'une souche de *Ceratodon purpureus*. Cette technique a pour avantage de ne pas présenter de contamination de départ, mais aussi peu ou pas de variabilité génétique.

Cette technique ne sera pas détaillée précisément étant donné les difficultés à se procurer les bryophytes standardisés.

- *Les lichens*

La technique de biosurveillance active consiste en la « transplantation de lichens » (*Cuny et al. ; 2000*). Cette technique consiste à transplanter dans un site, des lichens originaires d'une forêt exempte de contamination. Comme pour les bryophytes, cette technique permet l'utilisation des lichens dans des zones dépourvues de végétation, et par conséquent, dépourvues d'une flore lichénique.

#### 4. ETUDE SUR SITE DE L'INERIS EN 2003

---

Les travaux de l'INERIS ont essentiellement porté sur l'utilisation de végétaux bioaccumulateurs en relation avec la pollution atmosphérique.

En 2002, l'INERIS a évalué les émissions d'un site de seconde fusion du plomb en utilisant une méthode de bio-accumulation active. Cette étude, réalisée dans le cadre des programmes propres de l'INERIS d'appui au MEDD, a porté sur l'évaluation des retombées de plomb de l'usine, à l'aide de « Moss bags » dans l'enceinte de l'usine. Elle a permis d'identifier les points les plus exposés du site.

Ainsi, au vu de ces résultats satisfaisants en champ proche, une nouvelle campagne a été proposée sur l'utilisation de Moss bags (période d'exposition de 15 à 30 jours) pour évaluer l'impact sur l'environnement des émissions atmosphériques de ce site, en champ éloigné (jusqu'à 2 km) et sur des métaux lourds complémentaires traceurs de l'activité visée (Plomb, Cadmium, Arsenic, Baryum, et Antimoine).

Le plan d'expérience de cette nouvelle campagne a été établi de façon à répondre à deux objectifs :

- Evaluer les qualités métrologiques des Moss bags (répétabilité et sensibilité) par rapport à des systèmes conventionnels de mesure des retombées (jauge de retombées « Bergerhoff »).



- Cartographier les dépôts métalliques autour du site et comparer les résultats avec les prévisions de la modélisation des rejets canalisés.

## 5. CONCLUSIONS DES TRAVAUX 2003

---

L'utilisation des Moss bags pour l'évaluation des retombées métalliques d'un site industriel s'est révélée être un outil simple, peu onéreux, pratique et rigoureux. Le nombre de stations à implanter est illimité, (par la disponibilité du matériel), ce qui permet de réaliser un maillage très fin de la zone étudiée. Ils ont permis d'identifier des zones plus marquées par les retombées en métaux, mais aussi de cartographier l'impact de l'ensemble des émissions (diffuses et canalisées), ce que la modélisation ne peut effectuer.

D'un point de vue pratique, les Moss bags, plus compliqués à préparer que les jauges avant l'intervention, s'avèrent beaucoup plus simple à mettre en œuvre sur le terrain. Pour ce qui concerne les protocoles de récupération, d'extraction et d'analyses, les deux techniques présentent leurs propres contraintes qu'il convient de maîtriser.

D'après les résultats, nous avons pu conclure sur l'utilisation des sphaignes appelées Chili dans la technique du Moss bag. Ces sphaignes ont été jugées aussi efficaces que *Sphagnum papillosum* dans la collecte des retombées métalliques atmosphériques. Il faut cependant s'assurer, lors de leur approvisionnement qu'il s'agit bien des mêmes espèces que celles utilisées au cours de la présente étude.

Les difficultés rencontrées au cours de cette étude proviennent essentiellement de la partie analytique. Diverses publications ainsi que l'expérience des opérateurs ont permis d'élaborer des protocoles rigoureux. Le dosage des divers éléments ne pouvait s'opérer qu'avec une technique multi-élémentaire, comme l'ICP, qui permet aussi d'analyser une série importante d'échantillons.

Toutefois, les résultats de notre campagne sont satisfaisants. Le niveau de précision est suffisant, il nous a permis de distinguer les points les uns par rapport aux autres, d'établir un protocole de préparation, d'exposition et d'analyse de moss bags, et d'évaluer les intérêts de cet outil dans l'évaluation des retombées métalliques d'un site.

## 6. REFERENCES

---

- Garrec J.P. , Van Haluwyn C. (2002). Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Editions TEC & DOC.
- Denayer FO ; (2000). Ecotoxicité des éléments traces métalliques chez les bryophytes. Mise au point d'un bryocapteur des retombées atmosphériques à l'aide de *Ceratodon purpureus*. Thèse de doctorat en science, Université de Metz, Lille.
- Cuny D, Van Haluwyn C., Pesch P., (2000). Biomonitoring of trace elements in air and soil compartments along the major motorway in France. Water, Air, and Soil Pollution.
- ADEME et MATE ; (1997). Retombées atmosphériques de métaux en France : estimation par dosage dans des mousses.
- Adamo P., Giordano S., Vingiani S., Castaldo Cobiانchi R. and Violante P.; (2002). Trace element accumulation by moss and lichen exposed in bags in the city of Naples (Italy), Environmental Pollution, Volume 122, Issue 1, Pages 91-103.

- Nimis, S. Andreussi, E. Pittao; 2001. The performance of two lichen species as bioaccumulators of trace metals. *Science of the Total Environnement* 275, p 43 – 51.
- Bargagli, R. 1995. The elemental composition of vegetation and the possible incidence of soil contamination of samples. *Science of the Total Environnement* 176, 121 – 128.
- Loppi, S., Bonini, I ., 2000. Lichens and mosses as biomonitors of trace elements in areas with thermal springs and fumarole activity ( Mt. Amiata, central Italy ). *Chemosphere* 41, 1333 – 1336.
- Bargagli, R. 1998. Trace elements in Terrestrial Plants. An Ecophysiological Approach to Biomonitoring and Biorecovery. Springer – Verla, Berlin.
- Brodo I; 1961. Transplant experiments with corticolous lichens using a new technologique. *Ecology*, 42 :838-841.
- Faus-Kessler T. , Dietl C. , Tritschler J. , Peichl L. ; (2001). Correlation patterns of metals in the epiphytic moss *Hypnum cupressiforme* in Bavaria. *Atmospheric Environment* 35 427-439.
- Schilling J.S., Lehman M.E. ; (2001). Bioindication of atmospheric heavy metal deposition in the Southeastern US using the moss *Thuidium delicatulum* . *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1611-1618.

# **Utilisation des nez électroniques en autosurveillance dans l'environnement**

## **Note de synthèse des travaux de l'INERIS**

*Florence DEL GRATTA*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 7 pages.

# UTILISATION DES NEZ ELECTRONIQUES EN AUTOSURVEILLANCE DANS L'ENVIRONNEMENT

## 1. INTRODUCTION

---

Suite à une demande du MEDD, une étude des performances attendues des nez électroniques en autosurveillance des atmosphères odorantes, et lors des contrôles périodiques a été lancée par l'INERIS en 2001 et 2002. Les enseignements acquis au cours de ces investigations méritent de faire l'objet de la présente note de synthèse à l'intention des AASQA, afin d'appréhender quelques premières notions concernant ces nouvelles technologies souvent proposées pour la surveillance des odeurs, et d'en connaître les limites et contraintes d'utilisation.

La première partie du programme consistait à choisir un nez électronique pour des applications sur le terrain. Après avoir établi un cahier des charges et réaliser l'inventaire des possibilités offertes par les différents appareils proposés sur le marché, le choix s'est porté sur un appareil transportable français muni de 12 capteurs semi-conducteurs : l'Alpha-FOX 3000 vendu par la société Alpha M.O.S.

Après avoir acquis cet appareil, nous l'avons testé en laboratoire afin de le préparer à deux essais sur site qui a eu lieu fin 2001 et durant l'été 2002 sur deux stations d'épuration.

Il convient de noter que nous avons mené cette étude en tant que simple utilisateur, et non en tant qu'expert en nez électronique, afin d'appréhender les difficultés posées par la mise en route et le fonctionnement de l'appareil.

## 2. POUR MIEUX COMPRENDRE LE NEZ ELECTRONIQUE

---

Afin de mieux comprendre le nez électronique et son fonctionnement, il est important de préciser quelques notions.

### 2.1 LE NEZ ELECTRONIQUE

Un nez électronique résulte de l'association de plusieurs capteurs chimiques, généralement à base de matériaux semi-conducteurs, dont les signaux sont traités par un réseau de neurones et des logiciels statistiques. Le nez électronique acquis par l'INERIS pour réaliser cette étude est actuellement équipé de 12 capteurs différents.

### 2.2 OBJECTIF DU NEZ ELECTRONIQUE

**L'objectif du nez électronique est de créer une empreinte olfactive et de savoir la reconnaître.**

- **Empreinte olfactive**

Lorsque l'on soumet un échantillon gazeux au nez, chaque capteur délivre un signal qui lui est propre dont le nez électronique nous délivre les courbes en lecture directe. **La réponse directe du nez électronique se présente donc sous la forme de 12 courbes** exprimant la variation de résistance au temps  $t$  divisée par la résistance au temps  $t_0$  ( $\Delta R/R_0$ ), des capteurs en fonction du temps d'acquisition du signal. Cette réponse directe, qui constitue l'empreinte de l'échantillon analysé, permet de contrôler que la mesure se fait dans de bonnes conditions : détection rapide d'une défaillance d'un des capteurs ou appréciation de la justesse du temps d'acquisition programmé...

- **Reconnaissance**

Une fois acquise cette empreinte doit être comparée à d'autres empreintes : **une empreinte seule ne peut délivrer aucune information**. Le nez ne fonctionne que par comparaison et pour cela il s'appuie sur des « bibliothèques » d'empreintes : des groupes d'empreintes d'échantillons ayant des caractéristiques similaires.

Une des étapes les plus délicates après réception d'un nez électronique reste **l'apprentissage : c'est la période au cours de laquelle on alimente la mémoire du nez**.

Afin de pouvoir comparer les empreintes, celles-ci subissent un traitement statistique qui permet de visualiser les résultats en projetant les mesures sur un plan : chaque mesure prend alors la forme d'un point.

Le nez électronique sur lequel nous travaillons offre 4 choix d'analyses des résultats :

- L'analyse en composantes principales ou ACP projette les mesures sur des axes statistiques. Cette analyse permet d'avoir une vue d'ensemble sur plusieurs échantillons et ainsi de pouvoir procéder à des rapprochements (empreintes semblables ou au contraire très différentes).
- L'analyse SIMCA qui permet de qualifier un échantillon de « bon » ou « mauvais ». Cette analyse implique que le nez ait déjà fait « l'apprentissage » de ce que nous définissons par échantillons « bon » et « mauvais » en mémorisant des bibliothèques d'empreintes d'échantillons non conformes et conformes à nos attentes (injections d'étalons).
- L'analyse factorielle discriminante ou AFD permet de déterminer si l'échantillon testé appartient à un groupe d'échantillons préalablement défini et nous fournit le pourcentage de reconnaissance de l'échantillon.
- L'analyse PLS sert à faire de la quantification à partir d'étalons. L'expérience montre que cette fonction ne marche qu'à condition que l'échantillon testé ait la même composition que ceux ayant servi à établir la courbe d'étalonnage : seule la concentration à déterminer doit varier (la composition du gaz de dilution doit être constante), l'humidité et la température doivent rester constantes. Au vu de ces contraintes, il nous semble très difficile de pouvoir exploiter cette option.

### 3. TESTS EN LABORATOIRE

---

Afin de mieux connaître le comportement du nez électronique face aux composés chimiques généralement rencontrés en présence de problèmes d'odeurs, nous avons réalisé des essais en laboratoire.

Nous avons soumis cet appareil à différents gaz dans des gammes de concentrations rencontrées au niveau des émissions industrielles :

- De l'air sec provenant de bouteilles habituellement utilisées pour les dilutions des essais olfactométriques, afin de visualiser la dérive des capteurs.
- De l'air humide, issu des même bouteilles mais humidifié avant injection. En effet sur site, les échantillons gazeux prélevés contiennent un pourcentage d'humidité relative très élevé. Il est donc primordial d'étudier l'influence de l'humidité.
- De l'H<sub>2</sub>S (de 5 ppb à 10 ppm)
- Du DMS (50 et 100 ppb)
- Du méthylmercaptan
- De l'éthylmercaptan
- Du méthane
- Du SO<sub>2</sub>
- Des aldéhydes dilués dans de l'air sec
- Des mélanges binaires : H<sub>2</sub>S + NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S + CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S + méthylmercaptan,

Ces essais nous ont permis, entre autre, de vérifier la linéarité de la réponse fournie par l'appareil soumis à certains de ces gaz, spécialement l'H<sub>2</sub>S. Nous avons aussi testé la répétabilité des mesures en injectant plusieurs fois par jour et ce sur plusieurs jours, le même échantillon gazeux (évaluation de la dérive du signal).

Ces essais en laboratoire ont permis de montrer que les seuils de détection du FOX 3000 sont suffisants pour envisager la réalisation de campagnes de mesures sur des sites industriels. Lorsque l'on travaille sur des produits purs, le nez électronique permet de distinguer des produits appartenant à des familles chimiques différentes. Par contre, la reconnaissance de produits à l'intérieur d'une même famille (composés soufrés) n'est pas toujours possible. Il est donc inutile d'essayer de distinguer les émissions de mercaptans de celles d'H<sub>2</sub>S par exemple, mieux vaut raisonner sur un indice global comme les TRS.

**Sur des produits purs**, le nez peut fournir, non seulement des informations qualitatives (si l'apprentissage sur le produit injecté a été réalisé correctement), mais aussi des réponses quantitatives (distinction des niveaux de concentrations).

Cependant, en présence de mélanges, il est aussi très important de noter que **le comportement du nez électronique est très différent de celui d'un analyseur** : dans le cadre de nos activités, cet appareil **ne fournit aucun résultat quantitatif**. Lorsqu'on lui soumet un mélange de deux gaz, le nez électronique ne peut en aucun cas permettre le calcul des concentrations de chacun des composés, même après « mémorisation » des courbes de linéarités des produits purs. En effet, l'exploitation des empreintes des mélanges ne peut pas se faire à partir d'un apprentissage réalisé sur les produits purs le constituant. Dans les cas des mélanges ternaires que nous avons traités, le logiciel ne rapproche pas toujours le mélange du produit pur majoritaire dans sa composition. En revanche, le nez distingue bien deux mélanges de même composition avec deux stoechiométries différentes.

**Chaque mélange doit donc être traité comme un produit pur : son exploitation nécessite un apprentissage spécifique.**

Par ailleurs, ces essais ont permis de mettre en évidence la sensibilité de l'appareil :

- **à l'humidité** : certains capteurs ont un comportement totalement différent en milieu sec ou en milieu humide. L'influence de l'humidité reste un problème majeur avant d'envisager un apprentissage en laboratoire pour des applications en extérieur. De plus cette interférence de l'humidité posera, sans doute des problèmes lors des analyses sur site où l'humidité des gaz injectés n'est pas contrôlable.
- **au méthane** : certains capteurs ont une courbe de réponse qui sature à de très faibles concentrations de méthane et sur de faibles durées d'exposition. De plus après injection, le temps de régénération de la surface de ces capteurs correspondant à la désorption des molécules de méthane est très long.

Ces essais nous ont permis de nous familiariser avec la manipulation de l'appareil (durée des injections, des cycles de prélèvement à imposer au nez...) et surtout de mieux comprendre ses réactions face à certains polluants (phénomènes de saturation...), afin de sélectionner judicieusement les sites pour nos tests en conditions réelles.

#### **4. MESURES EN STATION D'EPURATION DES EAUX**

---

Une première campagne d'analyse, pour évaluer l'intervention de différentes sources surfaciques dans une station d'épuration s'est déroulée fin décembre 2001. Nous avons placé le nez électronique en parallèle d'analyseurs de TRS (composés soufrés réduits totaux) sur deux types de bassins :

- Un décanteur primaire pendant 5 jours. Ces bassins émettent des effluents gazeux très peu chargés en composés odorants. Ces essais nous ont permis d'avoir un aperçu de :
  - ⇒ l'influence des variations du taux d'humidité et de la température, en conditions réelles (jour/nuit) sur les courbes de réponse des capteurs.
  - ⇒ la sensibilité du nez.
  - ⇒ la dérive des réponses par comparaison avec les mesures physico-chimiques, généralement très stables sur ce type d'ouvrage.

- Un bassin d'aération, qui est une source plus importante de polluants odorants, pendant 5 jours. Ces essais devaient permettre d'évaluer la capacité du nez à détecter les variations de concentrations des TRS en comparant les résultats obtenus aux analyses physico-chimiques.

En plus des analyses physico-chimiques, nous avons réalisé, pour chaque ouvrage, 3 mesures ponctuelles olfactométriques.

Une seconde campagne de deux mois et demi a été menée en collaboration avec le constructeur du nez électronique que nous possédons afin de remédier au problème posé par la sensibilité des capteurs aux variations d'humidité.

## **5. RESULTATS DES ESSAIS SUR SITE**

---

Pour réaliser ces campagnes nous avons utilisé un nez « standard », créé pour la recherche et le développement, mais dont les capteurs n'ont pas été sélectionnés en fonction des composés chimiques recherchés ou des conditions d'utilisation (mesures réalisées en extérieur).

### **5.1 PREMIERE CAMPAGNE**

L'appareil est suffisamment sensible pour différencier les deux bassins. De plus, il est capable de retrouver le bassin d'origine des dernières mesures avec un pourcentage de reconnaissance très satisfaisant.

Les signaux de certains capteurs suivent l'évolution de la courbe de concentration en TRS de l'effluent analysé, alors que d'autres non : le nez électronique est sensible aux composés soufrés.

Les études plus fines de corrélations entre les réponses du nez électronique et les analyses de TRS montrent des situations variables au cours de la campagne d'essais qui a duré plusieurs jours. Le logiciel de traitement de données équipant l'appareil a fourni un coefficient de corrélation de 71 %. Cette droite de corrélation a permis d'associer une concentration de TRS à une nouvelle empreinte. Les résultats recalculés à partir de ces nouvelles données se sont avérés plutôt décevants, avec 5 bonnes prédictions sur 20, sans doute en raison de la présence d'un interférent dans l'effluent étudié (composés azoté par exemple) ou à une période d'apprentissage trop courte.

En affinant la sélection des capteurs vers des capteurs plus sélectifs, le coefficient de corrélation aurait été amélioré.

### **5.2 SECONDE CAMPAGNE**

La cartouche séchante garnie de silicagel et de billes de zéolithe, proposée par le fournisseur ne constitue pas une réponse au problème causé par la sensibilité des capteurs aux variations d'humidité. En effet ce système retient non seulement l'humidité, mais aussi les faibles quantités de polluant présent dans l'effluent à analyser.



## 6. CONCLUSIONS

---

Les premiers essais réalisés sur le nez électronique acquis par l'INERIS ont permis de mettre en évidence ses limites et ses contraintes d'utilisation lors d'essais sur sites.

Les principaux enseignements suivants doivent être retenus :

- L'humidité modifie les empreintes. L'influence de l'humidité reste un problème majeur pour des applications en extérieur.
- L'utilisation d'une cartouche séchante garnie de silicagel et de zéolithe est à exclure
- Le méthane que l'on rencontre souvent peut fausser les mesures
- Le nez est capable de distinguer des composés appartenant à différentes familles, mais à l'intérieur d'une famille il n'est pas toujours facile d'identifier clairement un produit.
- Pour effectuer des mesures sur le terrain, l'apprentissage doit se faire sur le site étudié, avec le mélange odorant qui sera suivi, ce qui limite beaucoup l'utilisation de ces appareils pour les AASQA qui interviennent sur des sites industriels toujours différents.
- Les capteurs présentent des dérives dans le temps qu'il convient de compenser par des injections régulières d'un même échantillon.
- Il faut régulièrement s'assurer du bon retour du signal des capteurs à leur état initial en injectant de l'air sec de qualité constante et connue.
- L'appareil dont nous disposons n'est que transportable, il doit être manipulé avec précautions, dans des conditions pas toujours adaptées aux analyses de terrain.
- Le fonctionnement de l'appareil est simple à assimiler, en revanche le traitement statistique des données l'est beaucoup moins. Le dépouillement des résultats est long et contraignant (nous avons estimé à plus d'un mois et demi le temps nécessaire à « l'apprentissage du nez » et le dépouillement pour deux semaines de mesures).

Nous avons envisagé, dans un premier temps, d'utiliser les nez électronique comme moyen de suivi global d'atmosphère odorante près de sources industrielles. Cette possibilité est totalement exclue en raison de la phase d'apprentissage qui doit être spécifique, et qui est beaucoup trop lourde.

# **Microcapteurs**

## **Veille technologique**

*Isabelle ZDANEVITCH*

*Unité Qualité de l'Air  
Direction des Risques Chroniques*

Cette partie comporte 7 pages.

# MICROCAPTEURS VEILLE TECHNOLOGIQUE

## 1. INTRODUCTION

---

Suite à l'importante campagne d'essais sur 13 sites des AASQA, pendant 5 mois de 2002, de microcapteurs d'ozone MICS (Zdanévitch, 2002), les travaux ont marqué une pause à l'INERIS en 2003. Cependant, les développements se poursuivent, dans les laboratoires, tant français qu'étrangers, complétés d'essais sur sites, même s'il n'y a pas eu en 2003 d'avancée fondamentale par rapport à nos connaissances de l'état des techniques fin 2002.

Le présent rapport recense quelques faits marquants en France en 2003.

## 2. PARTICIPATION AU CMC2

---

Le Club des MicroCapteurs Chimiques regroupe au niveau français toutes les équipes de recherche qui développent des microcapteurs, tant en milieu gazeux que liquide, et les industriels intéressés par ces développements. L'INERIS participe assez régulièrement, depuis de nombreuses années, aux réunions de ce club. Les développements couvrent davantage des applications biochimiques et médicales qu'environnementales, compte tenu des marchés potentiels. Néanmoins, des présentations de capteurs pour la mesure de la qualité de l'air ont été faites lors de chacune des deux journées de réunion du club en 2003. Nous donnons un résumé de ces présentations ci-dessous.

### 2.1 JOURNEE DU 22 MAI 2003 : THEME : CAPTEURS ET NANOTECHNOLOGIE

Présentation de Mme Tuh-Hoa TRAN-THI, Laboratoire Francis Perrin, CEA Saclay : Capteurs chimiques d'HAM à base de matériaux nanoporeux.

Ces travaux, déjà présentés en annexe du rapport INERIS-LCSQA 2001 sur l'utilisation de microcapteurs, se sont poursuivis. Ils font l'objet d'une publication (CALVO-MUNOZ et al, 2002), de publicité dans diverses revues (Clefs CEA, Environnement magazine) et intéressent également le groupe Environnement SA qui apporte une petite contribution financière.

Le principe est l'absorption sélective des polluants visés dans des réseaux de molécules-cages très calibrées, d'où la sélectivité. Les polluants visés sont actuellement le benzène, le toluène et le formaldéhyde. La détection et la mesure se font soit par spectroscopie d'absorption soit par fluorimétrie. Selon l'échelle de temps visée (la mesure d'exposition sur plusieurs heures, ou le suivi de « pics » plus rapides), la mise en forme des couches poreuses est différente : matériau massif monoporeux (exposition) ou couche mince bi-poreuse (suivi des pics). A la date du mois de mai, la sensibilité atteinte en laboratoire était de l'ordre de quelques dizaines de ppbv de benzène, sans l'utilisation d'une pompe, prévue, dont la fonction sera d'aider la diffusion gazeuse dans le matériau. La régénération du matériau se fait à relativement basse température, de 150 °C.

Nous restons en contact avec Mme TRAN THI de façon à suivre l'avancement de ces travaux.

## 2.2 JOURNEE DU 24 OCTOBRE 2003 : THEME : MICROCAPTEURS ET MICROREACTEURS.

Présentation de M. Khalifa AGUIR, LM2P, Université de Marseille : microcapteurs d'ozone.

Ce Laboratoire a été récemment créé par le regroupement de 2 unités de recherche de Marseille et Toulon, et comprend environ 170 personnes. Les axes principaux portent sur la réactivité et la dynamique des interfaces, les matériaux pour microcapteurs, et les nanostructures. Deux types de microcapteurs semi-conducteurs de gaz sont à l'étude : une technique basée sur du bromure de cuivre permet de faire la détection de l'ammoniac, le capteur fonctionnant à température ambiante. La sensibilité atteinte est de l'ordre de la ppmv. Le deuxième matériau étudié, le tungstène sous forme  $WO_3$ , permet la détection de l'ozone. La « technique classique » mise en œuvre par MICS par exemple, est basée sur l'oxyde d'étain  $SnO_2$ . Celui-ci n'est pas spécifique pour l'ozone, le dépôt d'une couche catalytique, généralement un métal noble, permet d'améliorer la sélectivité et la sensibilité. L'avantage du matériau  $WO_3$  est qu'il est très sensible à l'ozone, sans nécessiter d'ajout d'une couche supplémentaire. La fabrication de ces couches se fait par pulvérisation sous courant mixte d'argon et d'oxygène. La stœchiométrie : rapport des concentrations  $\frac{[O]}{[W]}$

est très importante, ce qui impose de bien contrôler les paramètres de dépôt : taux d'oxygène et température. D'après les courbes de réponse que nous avons pu voir au laboratoire LM2P, et le procédé de génération d'ozone utilisé pour les tests, il semble que cette technique soit beaucoup plus sensible que les capteurs testés à l'INERIS sur banc (rapport INERIS-LCSQA 2001). Les capteurs sont encore au stade laboratoire, néanmoins le fait de disposer d'un autre matériau, a priori plus sensible et plus sélectif, que celui utilisé classiquement, est intéressant pour les industriels qui se lanceront sur ce marché.

## 3. TRAVAUX EFFECTUES PAR AIR NORMAND

---

La campagne d'essais de microcapteurs d'ozone MICS a inclus 4 sites d'Air Normand en 2002. Air Normand a toujours des pics d'ozone inexplicables, probablement liés à la présence de mercure émis par une usine de retraitement de piles (interférence du mercure sur l'analyseur d'ozone). Une campagne spécifique sur ce thème a eu lieu de mai à août 2003 à Honfleur, l'usine incriminée se situant à quelques kilomètres au nord. Le matériel déployé pour cette campagne devait comprendre :

- un analyseur d'ozone « classique »,
- l'analyseur de mercure Tekran dont Air Normand s'est équipé,
- quatre appareils prototypes à microcapteurs MICS prêtés par l'INERIS.

L'analyseur Tekran devait permettre d'éliminer les pics d'ozone parasites liés à l'éventuelle présence de mercure, la présence de microcapteurs permettant de déterminer si cette technique alternative est insensible au mercure.

Compte-tenu du fait que les microcapteurs n'avaient pas été calibrés depuis longtemps, seul le signal brut devait être enregistré et traité. Les essais préliminaires dans les locaux d'Air Normand, en avril 2003, ont montré des résultats très similaires des modules capteurs entre eux et avec l'analyseur d'ozone en parallèle. Les résultats de la campagne sont en cours de publication par Air Normand (Michel BOBBIA, 2004).

#### **4. TRAVAUX MIS EN ŒUVRE AU CEA CADARACHE**

---

Nous avons été contactés par un service du CEA Cadarache qui travaille, entre autre, à la modélisation de la dispersion de polluants gazeux dans le cadre de la prévention de dispersion accidentelle de radioéléments. Ce service a, dans le cadre de sa propre veille technologique, déterminé qu'il pouvait y avoir un fort intérêt à qualifier la qualité de l'air respiré par chacun, à l'aide de dispositifs portables de grande diffusion, comme les téléphones portables. Le dispositif prévu est complexe et se décompose en plusieurs éléments :

- Un premier niveau consiste à équiper des appareils de type téléphone portable, de plusieurs microcapteurs chimiques différents, selon ce qui est accessible au niveau technologique, (par exemple CO, NOx, ozone), qui doivent avoir au moins une certaine stabilité dans leur réponse aux gaz ;
- Le deuxième niveau est un réseau extérieur fixe, avec un maillage assez serré surtout en ville, de systèmes de mesure de qualité de l'air (incluant éventuellement des analyseurs des stations fixes) ;
- Une communication existe en permanence entre le système portatif et le système fixe. Ceci permet notamment de calibrer les microcapteurs du système portable, et en utilisant les signaux délivrés par les microcapteurs et ceux des systèmes extérieurs, de donner au porteur du système une information sur la qualité de l'air dans le lieu où il se trouve.

On voit qu'un tel système, s'il est séduisant sur le principe, nécessitera une mise au point importante, notamment au niveau de la gestion de la calibration des capteurs. Le service du CEA, dirigé par M. Bernard BESNAINOU, va donc travailler prochainement à cette mise au point. Des essais sur des sites d'Airmarais sont prévus. Les prototypes réalisés par MICS pour la campagne ozone de 2002 sont réutilisés, avec des capteurs d'ozone et de NOx. Des capteurs d'autres fabricants doivent également être testés. Le CEA nous a demandé de suivre ces travaux, en apportant l'expérience acquise sur nos campagnes sur sites, et en participant à l'interprétation des résultats.

## 5. QUELQUES DEVELOPPEMENTS A L'ETRANGER

---

Les développements dans le domaine des capteurs chimiques pour la surveillance de l'environnement, qu'il s'agisse de milieux gazeux, liquides ou des sols, sont les plus dynamiques aux Etats-Unis. Ainsi, les principaux laboratoires de recherche physique ou électrique, tels que les laboratoires Sandia, General Electric, le laboratoire de l'institut technologique du New Jersey... ont tous de tels développements. Il s'agit généralement de l'intégration de plusieurs techniques qui permettent de répondre de façon originale et spécifique à certaines applications.

Par exemple, une équipe de General Electric (POTYRAILO et al) a recouvert un capteur résonnant «classique» d'un nouveau polymère, et a ainsi obtenu un accroissement significatif de la sensibilité au trichloréthylène (TCE). La limite de détection passe ainsi de 1 ppmv pour un polyisobutylène, à moins de 4 ppbv pour le nouveau matériau : un polyimide sur silicone. La stabilité de ce matériau est bonne car il ne s'oxyde pas et présente une bonne adhésion. Le seul point délicat est la sensibilité à l'humidité, avec une réponse additive à celle du TCE, mais l'utilisation d'un capteur d'humidité pourrait lever cette difficulté.

Les Laboratoires Sandia travaillent au développement d'un système susceptible de surveiller des sites pollués avec un minimum d'entretien, de façon à faire un suivi sur le long terme. Les capteurs sont basés sur des polymères chargés en carbone, qui absorbent les COV présents dans le sol. L'absorption des COV provoque un gonflement du polymère, et un changement des propriétés de conduction. Ces capteurs travaillant en phase gazeuse et les systèmes incluant des préconcentrateurs, rien n'interdit en principe leur utilisation pour la surveillance de l'air ambiant, mais le site WEB ne cite pas cette application.

Un laboratoire du NJIT (New Jersey's public technological research university) cite des développements de capteurs optiques, dont l'un est basé sur un micro-interféromètre de Max Zinder, avec une fibre optique reliée à une diode laser et une détection par caméra CCD. La faible taille du dispositif devrait lui permettre d'être sensible à de très faibles quantités de produits. Une autre équipe travaille à la miniaturisation des préconcentrateurs de COV : le piège classique, constitué d'un tube de faible diamètre rempli d'adsorbant, sera remplacé par des canaux micro usinés recouverts d'une phase stationnaire piégeant les composés intéressants. Le chauffage du système permettra, lui, de récupérer les composés piégés. Ce type de système peut a priori être couplé à n'importe quel type de capteur chimique.

On voit que le développement de nouvelles techniques, et plus encore, l'intégration de techniques existantes dans des systèmes complexes, permet d'étendre le champ d'application des micro-capteurs, et en particulier les gains en terme de sensibilité et sélectivités sont réels. Cependant, la stabilité au cours du temps des dispositifs, et plus encore des procédures simples de calibration, ne sont généralement pas cités, or c'est à notre avis le frein le plus important, compte-tenu des performances actuelles des micro-systèmes, à une large utilisation de ces produits.

## 6. VALORISATION DES TRAVAUX DU LCSQA

---

Suite à la campagne d'essais de microcapteurs d'ozone sur les 13 sites des AASQA en 2002, nous préparons une communication des principaux résultats. Cette communication peut se faire sous plusieurs formes : une présentation au 10<sup>ème</sup> Congrès International des Capteurs Chimiques (IMCS), suivi d'une publication dans « Sensors & Actuators B », et/ou une publication dans une revue plus orientée sur la mesure de la pollution atmosphérique, comme « Atmospheric Environment » ou « Environmental Science & Technology ». La publication sera rédigée en 2004. Un résumé : voir ci-dessous, a été envoyé en novembre 2003 au comité scientifique de l'IMCS ; la réponse est attendue pour début février 2004.

### Measurement of ozone in ambient air with microsensors : on-site campaign

I. ZDANEVITCH<sup>1\*</sup>, N. MOSER<sup>2</sup>, C. CHARPENTIER<sup>1</sup>, A. MOQUET<sup>1</sup>, H. BORREL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> : INERIS, DRC-AIRE, BP2, 60550 VERNEUIL-EN-HALATTE, France – [www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

\* : [Isabelle.Zdanevitch@ineris.fr](mailto:Isabelle.Zdanevitch@ineris.fr)

<sup>2</sup> : MICROCHEMICAL SYSTEMS SA, Rue Porcena 15, 2035 CORCELLES, SWITZERLAND

[www.microchemical.com](http://www.microchemical.com)

Interest for the use of chemical microsensors in pollution monitoring has been growing over the last years. Improvement of the sensitivity, stability and specificity of microsensors allows the monitoring of ambient concentrations of atmospheric pollutants. After laboratory tests of ozone microsensors in 2001 (Zdanevitch & al, 2002<sup>15</sup>), we have undertaken during the summer 2002, a large campaign to validate the on-site use of these devices. This campaign was conducted in collaboration with 7 of the 40 French Air Quality Monitoring Networks, on 13 different sites representing the various environment encountered in France : urban, peri-urban, industrial, rural, seaside, medium altitude, north-eastern remote sites, southern sites with a high photochemical activity.... Sensors were exchanged every 2 to 4 weeks, and calibrated in the laboratory, in order to check a possible drift. All sites were equipped with a continuous ozone UV-monitor, and the signal given by each sensor prototype has been compared over the campaign duration, with the ozone concentration given by the monitor. The total duration of the campaign was 5 months. We have usable data for 74% of the total time. When sensors were correctly calibrated, more than 99% of the data were in the interval of  $\pm 30\%$  of the concentration given by the monitor, over the whole period of recording. Despite some slight problems, the general behaviour of the sensors was very satisfying, and the development of the apparatus is going on.

---

<sup>15</sup> Zdanevitch, Del-Gratta, Moser, Borrel, proceedings 9<sup>th</sup> IMCS, Boston July 2002

## 7. CONCLUSION

---

Suite à la campagne d'essais sur 13 sites des AASQA, de microcapteurs d'ozone MICS, les travaux ont marqué une pause à l'INERIS en 2003. Ils seront valorisés en 2004 par une publication. Cependant, les développements se poursuivent dans les laboratoires tant français qu'étrangers, et sont complétés d'essais sur sites. Nous continuons de suivre ces travaux, notamment par la participation aux clubs et congrès dans le domaine.

En particulier, deux présentations faites cette année par des équipes françaises lors des journées du Club des MicroCapteurs Chimiques concernaient ce domaine. Les travaux d'une de ces équipes, que nous suivons depuis plus de deux ans, sur la mesure du benzène et d'autres COV, deviennent aussi prometteurs que l'étaient les microcapteurs d'ozone lorsque nous avons commencé ces travaux d'évaluation de micro-techniques. Ils commencent d'ailleurs à intéresser les fabricants d'analyseurs. Ces techniques demanderont rapidement à être validées en ambiance proche d'un milieu réel.

On voit que le développement de nouvelles techniques, et plus encore, l'intégration de techniques existantes dans des systèmes complexes, permet d'étendre le champ d'application des micro-capteurs, et en particulier les gains en terme de sensibilité et sélectivités sont réels. Cependant, la stabilité au cours du temps des dispositifs, et plus encore des procédures simples de calibration, ne sont généralement pas cités, or c'est à notre avis le frein le plus important, compte-tenu des performances actuelles des micro-systèmes, à une large utilisation de ces produits. Néanmoins, tant des fabricants de capteurs comme MICS, que des équipes qui se lancent dans ces applications comme le CEA Cadarache, ont entendu nos remarques et commencent à travailler sérieusement à cet aspect de calibration.

## 8. REFERENCES

---

- **AGUIR K., LEMIRE C., LOLLMAN D.B.B.**- « Electrical properties of reactively sputtered WO<sub>3</sub> thin films as ozone gas sensor ». Sensors and Actuators B, vol. 84, n° 1, p. 1-5, **2002**
- **BOBBIA M.** : « Honfleur. Utilisation de micro-capteurs pour mesurer l'ozone ». Rapport d'étude Air Normand n° E 04\_01, janvier 2004
- **CALVO-MUNOZ M.L., TRUONG T.T., TRAN-THI T.H.** : « Chemical sensors of monocyclic aromatic hydrocarbons based on sol-gel materials : kinetics of trapping of the pollutants and sensitivity of the sensor ». Sensors and Actuators B, vol. 87, pp 173-183, **2002**
- **CMC2** : édite une lettre d'information 2 à 3 fois par an et organise des écoles thématiques. Des informations sont disponibles sur le site WEB : <http://cmc2.ec-lyon.fr/index.html>
- **NJIT : New Jersey technological research university** : capteurs optiques, mini-concentrateurs : <http://www.njit.edu/old/MRC/projects.html>
- **POTYRAILO R.A., SIVAVEC T.M.** : « New polymer material for environmental chemical sensors ». Proceedings 9° IMCS, Boston, 2002
- **SANDIA Laboratories** : <http://www.sandia.gov/sensor/>
- **ZDANEVITCH I.** : « Utilisation de microcapteurs ». Rapports INERIS-LCSQA, ref. : N° 796, décembre **2001**, et N°674, décembre **2002**