



*INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES*

# **EXPOSITION AUX ALDEHYDES DANS DIFFERENTS MICROENVIRONNEMENTS**

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

Convention 31/2001

*Y. GODET – I. ZDANEVITCH*

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

Juin 2003

# EXPOSITION AUX ALDEHYDES DANS DIFFERENTS MICROENVIRONNEMENTS

## Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de  
l'Air

JUIN 2003

**Y.GODET – I. ZDANEVITCH**

Ce document comporte 35 pages (hors couverture).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Yves GODET Isabelle ZDANEVITCH	Rémi PERRET	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Qualité de l'Air Direction des Risques chroniques	Qualité de l'Air Direction des Risques chroniques	Direction des Risques chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ</b> .....	<b>3</b>
<b>2. INTRODUCTION</b> .....	<b>4</b>
<b>3. PROGRAMME ENVISAGE</b> .....	<b>4</b>
<b>4. ECHANTILLONNEUR UTILISE</b> .....	<b>4</b>
4.1 Matériel utilisé .....	4
4.2 Port du tube .....	6
4.3 Vitesses de prélèvement.....	6
4.4 Détermination de la concentration .....	7
<b>5. DÉROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURES</b> .....	<b>8</b>
5.1 Modalités du prélèvement.....	8
5.2 Choix des bénévoles et difficultés .....	8
5.3 Stratégie d'échantillonnage.....	8
<b>6. TENEURS EN ALDÉHYDES CITÉES PAR LA LITTÉRATURE</b> .....	<b>9</b>
<b>7. RÉSULTATS</b> .....	<b>12</b>
7.1 Blancs.....	13
7.2 Témoin mis en fonction avec son capuchon .....	13
7.3 Résultats de l'ensemble des participants.....	14
7.4 Résultat par catégorie de transports .....	16
<b>8. CONCLUSION</b> .....	<b>20</b>
<b>9. REFERENCES</b> .....	<b>22</b>
<b>10. LISTE DES ANNEXES</b> .....	<b>23</b>
10.1 ANNEXE 1 .....	24
10.2 ANNEXE 2 .....	26
10.3 ANNEXE 3 .....	32

## 1. RESUME

---

Les aldéhydes font partie de la famille des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air ambiant à faible concentration, et qui sont, pour certains d'entre eux, classés par l'OMS comme cancérigènes probables, notamment pour le formaldéhyde, ou possibles pour l'acétaldéhyde. Ils représentent de ce fait une préoccupation grandissante.

Dans l'atmosphère, les aldéhydes proviennent principalement de la circulation automobile et des réactions photochimiques entre les hydrocarbures et les oxydants atmosphériques. A l'intérieur des locaux et dans les espaces confinés ils constituent également des polluants prépondérants avec des sources spécifiques qui commencent à être répertoriées telles que la fumée de cigarettes, les émissions du mobilier ou des revêtements.

Pour cette étude pilote, nous nous sommes proposés de caractériser l'exposition aux aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine... ) au cours des déplacements en milieu urbain. Pour ce faire, nous avons utilisé des tubes Radiello (tubes à diffusion radiale) qui ont été, soit portés par des volontaires au cours de leurs déplacements à pied, à bicyclette ou moto, en train, bus et métro, soit installés dans des véhicules (automobiles, taxis). Dans le cas des transports en commun, en général les tubes ont été exposés dans des environnements mixtes (par exemple à pied, en métro et RER). Pour d'autres cas, les tubes ont été exposés toujours dans le même milieu, comme par exemple: la moto, les véhicules particuliers, les taxis. En dehors des périodes de déplacements, les capteurs restaient fermés par un capuchon en PVC conçu pour l'étude. Malheureusement, ce capuchon a apporté une contamination, en acétaldéhyde notamment, et son utilisation a apporté un biais à nos mesures.

L'ensemble des volontaires de cette étude présentait une grande disparité dans les modes de transports, ainsi que dans la durée quotidienne des déplacements. Il est donc délicat de tirer des conclusions définitives. Néanmoins quelques tendances se dessinent. Comparativement aux mesures effectuées à l'extérieur à Paris en 2000, par le Laboratoire de la Préfecture de Police, les valeurs observées sont relativement élevées. Les valeurs dans l'ensemble sont cohérentes avec ce que l'on trouve habituellement en air intérieur. La médiane pour l'ensemble des participants est pour le formaldéhyde de  $12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , alors que la moyenne se situe à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , notamment à cause de quelques échantillons présentant des concentrations très élevées.

Les concentrations rencontrées dans les automobiles et taxis peuvent paraître globalement plus faibles que celles rencontrées dans les transports collectifs, mais en réalité, chaque catégorie présente quelques échantillons beaucoup plus « pollués » que la moyenne, alors que les concentrations moyennes sont dans l'ensemble équivalentes. La variété des modes de transports rend la comparaison délicate. En ce qui concerne les deux-roues et piétons, l'ensemble des concentrations rencontrées est plus basse, ce qui est normal puisque ces volontaires n'ont exposé leur tube qu'à l'air extérieur. De plus, les valeurs sont plus homogènes : nous n'avons pas rencontré dans cette population, de tube présentant des concentrations anormalement élevées. Les concentrations en formaldéhyde les plus basses sont celles rencontrées par le cycliste et le piéton.

## 2. INTRODUCTION

---

Les aldéhydes font partie de la famille des composés organiques volatils (COV) présents dans l'air ambiant, à faible concentration, et qui sont, pour certains d'entre eux, classés par l'OMS comme cancérigènes probables, notamment pour le formaldéhyde, ou possibles pour l'acétaldéhyde. Ils représentent de ce fait une préoccupation grandissante.

Dans l'atmosphère, les aldéhydes proviennent principalement de la circulation automobile et des réactions photochimiques entre les hydrocarbures et les oxydants atmosphériques. A l'intérieur des locaux et dans les espaces confinés ils constituent également des polluants prépondérants avec des sources spécifiques qui commencent à être répertoriées telles que la fumée de cigarettes, les émissions du mobilier ou des revêtements.

Dans le cadre du LCSQA, une précédente étude réalisée par l'INERIS en 2000 en collaboration avec AIRLOR (MEININGHAUS et al, 2000) a montré que les populations sont généralement plus exposées aux aldéhydes à l'intérieur des locaux (habitations, bureaux...) qu'à l'extérieur. Si l'on trouve à l'heure actuelle dans la littérature, un certain nombre de données concernant l'exposition aux aldéhydes tant à l'air ambiant qu'à l'intérieur des locaux, un certain nombre de micro-environnements n'ont pas été étudiés. En particulier, les expositions aux aldéhydes lors des déplacements urbains n'ont fait l'objet d'aucune étude spécifique. Nous nous proposons donc d'effectuer une étude pilote sur les concentrations en aldéhydes rencontrées dans ce type de micro-environnements.

## 3. PROGRAMME ENVISAGE

---

Il est proposé de caractériser l'exposition aux aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine... ) au cours des déplacements en milieu urbain. Des échantillonneurs par diffusion ont donc été, soit installés dans des moyens de transport (automobile), soit portés par des bénévoles lors de leurs déplacements à pied, à bicyclette, en train, bus et métro. En dehors des déplacements, les capteurs restaient fermés. Chaque trajet a été étudié environ 40 fois, soit une période de 3 semaines à un mois, afin d'obtenir un temps d'exposition représentatif.

## 4. ECHANTILLONNEUR UTILISE

---

### 4.1 MATERIEL UTILISE

Nous avons utilisé le matériel Radiello (tubes à diffusion radiale) commercialisé par la société Fondazione Salvatore Maugeri, Centro di Ricerche Ambientali, via Svizzera 16, 35127 Padova, Italie.

site web : <http://pc4.fsm.it:81/padova/radiello.html>

Le matériel utilisé comprend :

- Echantillonneurs passifs RADIELLO (code 165) Ce sont des cartouches qui sont reçues individuellement dans un tube en verre. La cartouche est constituée d'un tamis

métallique en acier inoxydable, de forme cylindrique de diamètre 5,9 mm, contenant 900 mg de florisil de granulométrie 35-50 mesh, imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine,

- D'un corps diffusif bleu (code 120-1) de forme cylindrique, en polyéthylène microporeux ; la photo 1 représente l'insertion de la cartouche dans le corps diffusif,
- D'un support plat en polycarbonate équipé d'une pince d'accrochage (code 121),
- D'un adaptateur en polycarbonate aussi pour le montage du tube Radiello en position verticale (code 122 ) voir photo 2,

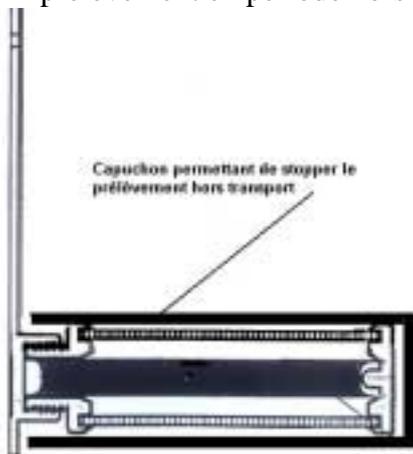


Photo 1 : insertion de la cartouche



Photo 2 : corps diffusif et adaptateur

- D'un capuchon en PVC confectionné par l'INERIS permettant l'arrêt du prélèvement en période hors transport, selon le schéma ci après :

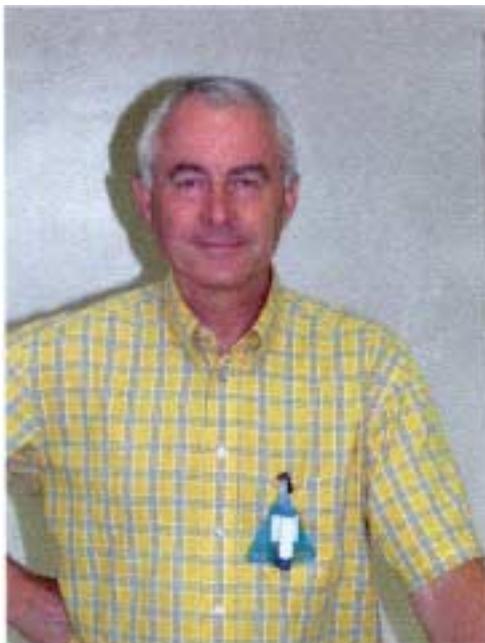


Il faut noter que ce capuchon a été développé spécialement pour cette étude, afin de limiter l'exposition des cartouches aux seules périodes de transport, et de limiter les manipulations du tube. Sinon, il aurait fallu, avant et après chaque trajet, sortir puis remettre la cartouche dans le tube en verre, ce qui aurait représenté une forte contrainte pour les volontaires.

Protection contre l'ozone : les aldéhydes (notamment le formaldéhyde) peuvent réagir avec l'ozone et être de ce fait sous-estimés, l'utilisation d'un scrubber pour les prélèvements à l'extérieur par beau temps est donc recommandée. La majorité des expositions de tubes ayant eu lieu en air intérieur, où les concentrations en ozone sont généralement basses du fait des différentes surfaces qui jouent le rôle de puits, nous n'avons pas utilisé de scrubber.

## 4.2 PORT DU TUBE

La photographie 3 ci-dessous montre comment le tube doit être porté sur la personne durant les temps de transport.



*Photo n° 3 : port du tube*

## 4.3 VITESSES DE PRELEVEMENT

Les vitesses de prélèvement sur les tubes Radiello pour les différents aldéhydes sont données par le fournisseur de tubes, et ont également été déterminées expérimentalement par l'institut Fraunhofer (voir MEININGHAUS et al, 2000).

Aldéhyde	Vitesse de prélèvement expérimentale en ml/min à 23°C (Fraunhofer-Institut für Holtzforschung, Braunschweig)	Vitesse de prélèvement en ml/min à 25 °C (Données fournies par la Fondazione Maugeri)
Formaldéhyde	109	99
Acétaldéhyde	89	84
Acroléine	33	33 (pic principal)
Butanal	26	11
Propanal		39
Isopentanal		61
Pentanal	43	27
Hexanal	38	18
Heptanal	33	
Octanal	39	
Nonanal	16	
Furfural	176	
Benzaldéhyde	228	92
Glutaraldehyde		90

#### 4.4 DETERMINATION DE LA CONCENTRATION

Analyse : les échantillons ont été analysés par notre laboratoire à l'INERIS selon le mode opératoire INERIS -MOA/L/006-A1.

Le dosage a été réalisé par chromatographie liquide (HPLC) avec une détection UV à 365 nm, et quantifié par étalonnage externe.

Les concentrations de l'air analysé sont calculées connaissant les masses d'aldéhydes déterminées sur la cartouche, et en retirant la valeur du blanc.

$$C_{(\mu\text{g}/\text{m}^3)} = 10^6 * (m_{\text{tube}} - m_{\text{blanc}}) / (Q * T)$$

*Avec  $m_{\text{tube}}$  : la masse d'aldéhyde sur la cartouche en  $\mu\text{g}$*

*$m_{\text{blanc}}$  : la masse d'aldéhyde sur une cartouche témoin en  $\mu\text{g}$*

*$Q$  : débit d'échantillonnage (valeur déterminée par le Fraunhofer, ou si elle n'a pas été déterminée, valeur donnée par la Fondazione Maugeri)*

*$T$  : durée d'exposition en minutes*

Cette concentration peut-être sous-estimée si la totalité du D.N.P.H. est consommée. Aussi, l'analyse n'est validée que si le pic de D.N.P.H. est mesurable.

Nous n'avons pas effectué de correction en température ni humidité, considérant que celles-ci n'avaient pas dû beaucoup varier au moins pour tous les environnements intérieurs.

## 5. DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURES

---

### 5.1 MODALITES DU PRELEVEMENT

Les capteurs Radiello ont été portés par les bénévoles, uniquement durant les périodes de leurs déplacements urbains, en général le matin et le soir. A la fin de chaque période de transport ou déplacement, et pendant les samedis, les dimanches et les congés, un capuchon coiffe le tube diffusif afin de stopper le prélèvement. Le tube est alors rangé dans son sac, et éventuellement placé au réfrigérateur.

L'exposition totale sur le tube de prélèvement correspond à la somme des expositions partielles effectuées.

### 5.2 CHOIX DES BENEVOLES ET DIFFICULTES

Un protocole d'utilisation des tubes a été fourni à chaque volontaire.

Les participants ont été choisis en fonction de leurs moyens de transport respectifs : vélo, moto, voiture particulière, taxi, métro, à pied, bus, train, RER, tramway.

Dans le cas des transports en commun, en général les tubes ont été exposés dans des environnements mixtes (par exemple à pied, en métro et RER). Pour d'autres cas, les tubes ont été exposés toujours dans le même milieu, comme par exemple: la moto, les véhicules particuliers, les taxis.

Malgré le soin et la motivation de la part de tous les bénévoles, certains tubes utilisés dans les transports en commun ont été volés, piétinés, cassés ou égarés... ou simplement non utilisés en raison de difficultés notamment en période de grèves des transports.

Nous tendons cependant à remercier tous les bénévoles, qui ont accepté les contraintes entraînées par cette étude.

### 5.3 STRATÉGIE D'ÉCHANTILLONNAGE

#### 5.3.1 Durées :

Nous devons distinguer deux échelles de temps :

- **la durée de la campagne** durant laquelle les bénévoles ont la responsabilité des tubes (environ 4 semaines), pendant laquelle les cartouches sont insérées dans le corps diffusif, coiffé ou non du capuchon en PVC.
- **La durée d'exposition**: C'est le temps partiel cumulé, jour par jour, où les tubes sont exposés.. Cette période de temps cumulé est calculée à la fin de la campagne. Durant ces périodes d'exposition le tube passif se trouve alors **sans son capuchon**. A la fin de la période d'exposition ainsi que hors milieu urbain, le capuchon sera replacé sur le tube. Pour enregistrer ces périodes de temps partiels d'expositions, **un agenda** a été fourni en annexe du protocole remis aux volontaires, afin que ceux-ci puissent noter

chaque jour le début et la fin de l'exposition ainsi que si possible, quelques paramètres météorologiques, répartition entre moyens de transport et lieux d'exposition.

### 5.3.2 Positionnement des tubes dans les véhicules, les taxis

Dans les véhicules et taxis le tube a été accroché par son clip directement sur le pare soleil du véhicule par exemple, ou un autre endroit approprié représentatif.

Durant cette période de transport et d'exposition au milieu urbain, le capuchon était alors ôté et rangé. A la fin des trajets journaliers et de l'exposition en milieu urbain, le capuchon était remis sur le tube passif afin de ne caractériser que la période de transport et d'activité. La campagne dans les véhicules a généralement été effectuée durant 3 semaines.

### 5.3.3 Port et mise en œuvre du tube utilisé par les cyclistes, piétons, les motards ou conducteurs de scooters, les usagers des transports en commun .

Les tubes ont été portés par les volontaires, comme le montre la photo n° 3, capuchon ôté et rangé. A la fin de chaque trajet journalier, le capuchon en PVC était installé sur le corps diffusif, et l'ensemble rangé.

## 6. TENEURS EN ALDEHYDES CITEES PAR LA LITTERATURE

Une précédente étude de l'INERIS dans le cadre du LCSQA (MEININGHAUS et al, 2000) a permis d'étudier l'exposition personnelle aux aldéhydes en milieu urbain, en relation avec les teneurs mesurées à l'air extérieur et à l'intérieur des locaux. Les concentrations sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Milieu (concentrations en µg/m <sup>3</sup> )	Sites fond	Sites proximité	Bureau	Chambre	Expo personnelle
Formaldéhyde	0,7-1,9	1,3-2,6	5,8-24	6,4-127	6,3-38
Acétaldéhyde	2,0-3,7	2,5-6,7	12,9-24	6,7-85	14,3-68
Acroléine	0,0-0,0	0,0-0,0	0,0-0,0	0,0-0,0	0,0-0,0
Butanal	0,0-5,5	1,5-5,8	7,0-53	0,0-76	7,3-54
Benzaldéhyde	0,0-0,0	0,0-0,1	0,0-2,6	0,0-9,0	0,0-6,7
Pentanal	0,0-2,0	0,0-2,1	0,0-8,3	0,6-17	1,3-12,5
Hexanal	0,0-1,6	0,0-1,2	5,9-25	2,6-92	8,4-60
Heptanal	0,0-7,9	1,4-9,5	3,9-10,9	3,1-33	7,8-26
Octanal	0,0-5,2	0,0-6,0	4,2-10,0	12,3-28	6,0-24
Nonanal	2,8-45	5,1-51	16-51	12,3-134	21-69

Afin de vérifier la validité de nos résultats, nous avons recherché des études récentes qui rapportent également des concentrations d'aldéhydes en milieu urbain et en air intérieur.

Jusqu'à très récemment (deuxième trimestre 2003), nous n'avons trouvé aucune étude sur les concentrations en aldéhydes rencontrées à l'intérieur des moyens de transports.

✓ Le LCPP et le LHVP ont présenté en 2000 les résultats d'une étude très complète (janvier 96 à février 98) sur l'exposition des citadins aux polluants atmosphériques dans différents modes de transport, mais si elle comprenait le CO, les NOx, le benzène, les fumées noires, les aldéhydes n'y figuraient pas (GOUPIL et al, colloque INRETS 2000).

✓ GROSJEAN et al ont publié en 1998 (Atmosph. Eenvt) une étude très complète sur près d'un an, réalisé à Porto Alegre, au Brésil. Les prélèvements ont été réalisés en canisters SUMMA pressurisé, sur plusieurs jours, au cours de la pointe de trafic du matin. Les analyses ont été réalisées par GC/FID et GC/MS : le formaldéhyde n'a pas été mesuré.

Les concentrations typiques d'un échantillon, en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , sont : acétaldéhyde : identifié MS mais non quantifié ; acétone : 12,6 ; propanal : 1,4 ; 2-Butanone : 2,1 ; autres aldéhydes  $\geq$  C4 identifiés mais non quantifiés ; benzaldéhyde : 4,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

✓ Le site web de la Préfecture de Police de Paris présente un rapport sur la mesure en quasi-continu des aldéhydes à Paris, sur les années 1999-2000 (EUDES et al). Le prélèvement était automatisé, par ouverture séquentielle de lignes de prélèvement sur des cartouches DNPH, suivi de l'analyse par HPLC-UV. Un scrubber d'ozone était utilisé : il consistait en un tube de cuivre recouvert intérieurement de KI. Les auteurs citent une conservation à 20-25°C correcte sur une semaine pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, mais pas pour l'acroléine, qui présente 90 % de perte après un stockage de 48 h à 20°C. Les concentrations sont données pour deux sites parisiens :

- Rue de Dantzig (site de proximité, à faible trafic automobile) : formaldéhyde = 4,5 à 6,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne, acétaldéhyde = 2,9 à 4,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le rapport de l'ordre de 2 entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde est typique d'une origine automobile.
- Champs de Mars (station de fond) : formaldéhyde en moyenne = 6,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (concentration supérieure au site de proximité), alors que l'acétaldéhyde est mesuré en moyenne autour de 2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Le rapport formaldéhyde/acétaldéhyde différent de 2, ainsi qu'une concentration en formaldéhyde supérieure à celle du site de proximité, alors que l'acétaldéhyde, lui, est bien inférieur, indique au moins pour le formaldéhyde une origine plutôt photochimique.

✓ KAWAMURA et al ont publié en 2000 une étude sur les acides carboxyliques et les aldéhydes à l'air ambiant et les émissions automobiles de Los Angeles (Atmosph. Envirt). Le prélèvement d'aldéhydes était réalisé par pompage sur cartouches Sep-pak à 1 l/min : à l'air ambiant, sur une durée de 5 à 16 h, soit un volume de 0,3 à 0,96  $\text{m}^3$ , et sur l'échappement de voitures : sans dilution mais en passant par un tube de refroidissement (recueil des condensats) sur des périodes de 10 à 16 minutes soit 10 à 16 litres.

Teneurs relevées à l'air ambiant : formaldéhyde : 1 à 2 ppbv, acétaldéhyde : 1 ppbv, autres aldéhydes = 0,5 ppbv<sup>1</sup>. A Los Angeles Ouest, la concentration en formaldéhyde est équivalente à celle en acétaldéhyde (en ppbv), alors qu'à L. A. « downtown » la concentration en formaldéhyde est sensiblement équivalente au double de celle d'acétaldéhyde.

Emissions : en sortie de pot , selon le type de voiture :

Véhicules essence, plusieurs modèles catalysés : formaldéhyde = 230 à 1570 ppbv ; acétaldéhyde = 78 à 1240 ppbv ; propanal = 3 à 150 ppbv ; benzaldéhyde = 4 à 470 ppbv

Véhicule diesel (Mercedes 220D) : formaldéhyde = 270 ppbv ; acétaldéhyde = 39 ppbv ; propanal = 11 ppbv ; benzaldéhyde = 19 ppbv.

✓JURVELIN et al (Jal Air & Waste Man., 2001) ont cité des résultats de l'étude EXPOLIS, qui recense les niveaux d'exposition dans différents environnements de Helsinki.

Pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, les prélèvements duraient de 48 à 72 h, par pompage sur cartouches SEP-PAK. Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (des résultats sur d'autres aldéhydes ont été publiés en 2003, par la même équipe, dans le même journal : voir la liste des références) :

Niveaux : ppbv	Polluant	Moyenne	Min	Max
Exposition personnelle	Formaldéhyde	21,4	7,6	40,3
	Acétaldéhyde	7,9	1,4	13,9
Résidentielle	Formaldéhyde	33,3	6,5	62,3
	Acétaldéhyde	10,1	2,0	22,7
Extérieur	Formaldéhyde	2,6	0,3	10,9
	Acétaldéhyde	1,5	0,5	6,5
Lieu de travail	Formaldéhyde	12	7,3	26,4
	Acétaldéhyde	2,6	0,5	4,0

✓POSSANZINI et al (Atmosph. Environn., 2002) ont étudié les sources et produits de décomposition formaldéhyde et de l'acétaldéhyde au centre de Rome. Les concentrations typiques en formaldéhyde, en hiver, vont de 7 à 20 ppbv. En été, elles sont légèrement plus élevées (7 à 28 ppbv), avec un pic marqué vers 13 h. L'acétaldéhyde présente des concentrations hivernales de 2 à 7 ppbv, et estivales de 3 à 18 ppbv, avec le même pic vers 13 h.

✓HO et al ont publié deux articles dans Atmosph. Environn. en 2002 :

Ils ont d'abord cité des mesures conduisant à une moyenne annuelle, sur un site de proximité à Hong Kong, d'avril 1999 à mars 2000. Les valeurs moyennes annuelles sont : en formaldéhyde,  $4,65 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 2,46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , et en acétaldéhyde,  $2,11 \mu\text{g}/\text{m}^3 \pm 1,36 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

---

<sup>1</sup> passage ppbv  $\Rightarrow \mu\text{g}/\text{m}^3$  : formaldéhyde, 1 ppbv =  $1,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ; acétaldéhyde, 1 ppbv =  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Ils ont ensuite étudié les variations saisonnières à Hong Kong, sur deux stations (dont celle déjà citée dans l'étude précédente). Les concentrations sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Eté	Formaldéhyde	5.64 – 5.92 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Acétaldéhyde	2.82 – 2.67 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
Hiver	Formaldéhyde	2.67 – 2.46 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
	Acétaldéhyde	1.55 – 1.44 $\mu\text{g}/\text{m}^3$

Remarque on retrouve le rapport de 2 entre le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, typique de sites « proximité trafic ».

✓GROSJEAN et al (Envir. Sci. Tec, 2002) ont rapporté des mesures à Rio de Janeiro. L'article reporte les valeurs de 13 prélèvements par pompage sur cartouche DNPH, pendant 3 heures, toutes les 6 semaines de mai à novembre 2000. Les concentrations moyennes sur ces prélèvements sont les suivantes (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) :

Formaldéhyde = 10,8  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ; acétaldéhyde = 10,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (cette valeur élevée car au Brésil on note une forte utilisation d'éthanol comme carburant et de MTBE en adjuvant des essences) ; acétone = 4,14  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ; acroléine = 0,82  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ; 2-Butanone = 1,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ; benzaldéhyde = 1,08  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Somme des 32 aldéhydes = 34,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

✓Une étude très récente a été publiée par RIEDIKER et al ( Environ. Sci. Technol., 2003), sur la mesure de polluants dans des voitures de patrouille aux Etats-Unis. C'est actuellement la seule référence publiée dont nous disposons en ce qui concerne des mesures d'aldéhydes à l'intérieur de véhicules ; encore les résultats ne sont-ils pas détaillés, car l'article couvre un large ensemble de composés. Les valeurs reportées sont en moyenne pour les aldéhydes, de 38  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour l'air intérieur (min = 0, max = 90), alors qu'elles sont de 13,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (2,8-22,1) pour l'air environnant (stations fixes) et de 12,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  (0-25,2) pour les mesures de proximité. Les auteurs ne précisent pas si ces valeurs sont données individuellement pour chacun des aldéhydes quantifiés, ou s'il s'agit de la somme des concentrations.

## 7. RESULTATS

---

L'étude a été effectuée en agglomération parisienne d'avril à juin 2003. Un tube a été porté en région lyonnaise.

Un lot de 60 tubes avait été acheté à la *Fondazione Salvatore Maugeri*.

55 tubes ont été distribués aux bénévoles. 37 tubes ont été exposés et renvoyés à l'INERIS. Les autres comme nous l'avons mentionné ont été volés, piétinés, cassés ou égarés... ou simplement non utilisés faute de temps.

## 7.1 BLANCS

Les 4 témoins N° 03AJ974-976-978-979 sont restés à l'intérieur de leurs cartouches en verre munies de leurs bouchons.

Ces témoins ont été analysés. Nous avons observé en moyenne, 0,235 µg de formol et 0,1025 µg d'acétaldéhyde sur chacun de ces blancs. Les autres substances sont en concentrations inférieures à la limite de détection.

Nous avons soustrait les quantités moyennes de formaldéhyde et d'acétaldéhyde mesurées sur les blancs aux résultats de mesure des échantillons.

## 7.2 TEMOIN MIS EN FONCTION AVEC SON CAPUCHON

Il s'agit de l'échantillon N° 03AJ 941 qui a été mis en fonction, c'est-à-dire que la cartouche adsorbante se trouvait à l'intérieur du corps diffusif, mais que celui-ci a été recouvert en permanence du capuchon en PVC. Cet échantillon a été porté durant la campagne par Mga (bénévole N°18).

Les résultats sur cet échantillon témoin font apparaître des concentrations en aldéhydes très importantes alors que nous espérions ne rien observer :

- Formol = 2,185µg
- Acétaldéhyde = 23,375 µg
- Acroléine = 1,37 µg
- Propionaldéhyde = 0,47µg
- Butanal = 1,11 µg
- Hexanal = 1,09 µg

Il faut mentionner que ce capuchon, développé spécialement pour l'étude, n'avait jamais été utilisé dans le passé.

On remarque que la quantité d'acétaldéhyde analysée sur ce témoin est bien supérieure à celle des autres aldéhydes (d'un facteur 10, voire plus). Ces quantités importantes d'aldéhydes peuvent avoir deux sources :

- Une non-étanchéité du capuchon : la cartouche n'est alors pas bien isolée de l'air extérieur entre deux périodes d'exposition du tube. Dans ce cas, on devrait retrouver des rapports entre aldéhydes semblables à ceux qui sont classiquement mesurés en air ambiant ou en air intérieur (voir le chapitre 6) ; or dans ce cas, le formaldéhyde devrait se trouver en quantité au moins équivalente à l'acétaldéhyde, et ce d'autant plus que la molécule étant plus petite, son coefficient de diffusion dans l'air doit être plus favorable. Or le formaldéhyde est 10 fois moins abondant sur ce témoin que l'acétaldéhyde,
- Une contamination apportée par l'utilisation du capuchon, voire par le capuchon lui-même, point que nous n'avons pas envisagé car le matériau (du PVC) n'est pas supposé contenir d'aldéhydes....

Ces quantités d'aldéhydes présentes sur le témoin montrent que, malgré sa commodité, l'utilisation de ce capuchon a apporté un biais à nos mesures. Ce point est important pour l'interprétation des mesures des tubes exposés.

### 7.3 RESULTATS DE L'ENSEMBLE DES PARTICIPANTS

Les tableaux de l'annexe 2 présentent l'ensemble des résultats, par mode de transport. Pour chacun des candidats, on indique les masses de produits analysées, la durée totale d'exposition, et la concentration moyenne pour chacun des aldéhydes. Les masses des différents échantillons sont corrigées de la moyenne des 4 témoins non exposés.

L'ensemble des résultats est représenté sur la Figure 1. Comme nous l'avons vu précédemment, les quantités en acétaldéhyde analysées sur tous les échantillons sont inférieures à la quantité trouvée sur le témoin ; ce composé ne sera donc pas interprété. Nous donnons sur des figures suivantes, les résultats pour les autres composés, par mode de transport. Les quantités de formaldéhyde mesurées sur les différents échantillons sont, soit légèrement inférieures ou équivalentes, soit supérieures à celle du témoin. Il en est de même pour les autres aldéhydes. Nous ne pourrions donc examiner qu'avec prudence les concentrations calculées pour ces composés, notamment pour les faibles niveaux. L'acroléine n'a été détecté sur aucun des échantillons.

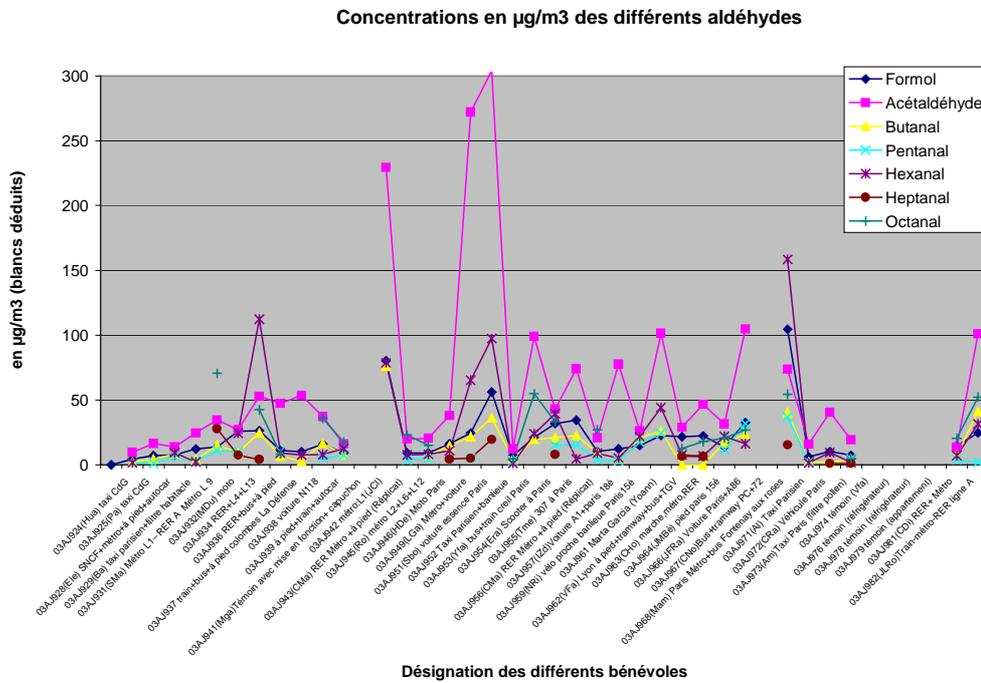


Figure 1 : ensemble des résultats

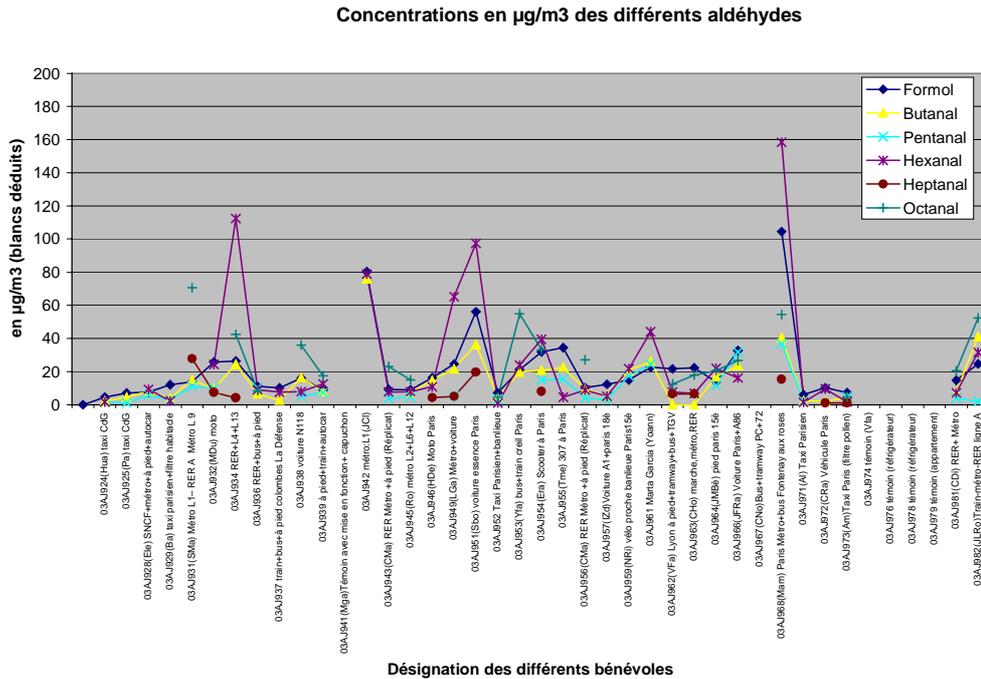


Figure 2 : ensemble des résultats, pour tous les aldéhydes sauf l'acétaldéhyde.

Comparativement aux mesures effectuées à l'extérieur, à Paris en 2000, les valeurs observées sont très élevées. En effet il avait été observé des concentrations de 4,5 à 6,7 µg/m<sup>3</sup> pour le formaldéhyde et 2,9 à 4,5 µg/m<sup>3</sup> pour l'acétaldéhyde (EUDES et al, site web de la Préfecture de Police de Paris).

La présentation en mode « boxplot » de la Figure 3 permet d'avoir une idée rapide de la distribution des résultats statistique avec : la médiane, la moyenne, le premier quartile ; le troisième quartile, etc...

Les valeurs médianes observées selon les aldéhydes sont les suivantes.

- Formol = 14,8 µg/m<sup>3</sup>
- Butanal = 8.8 µg/m<sup>3</sup>
- Pentanal = 5.2 µg/m<sup>3</sup>
- Hexanal = 9.6µg/m<sup>3</sup>
- Heptanal =
- Octanal = 21.8 µg/m<sup>3</sup>

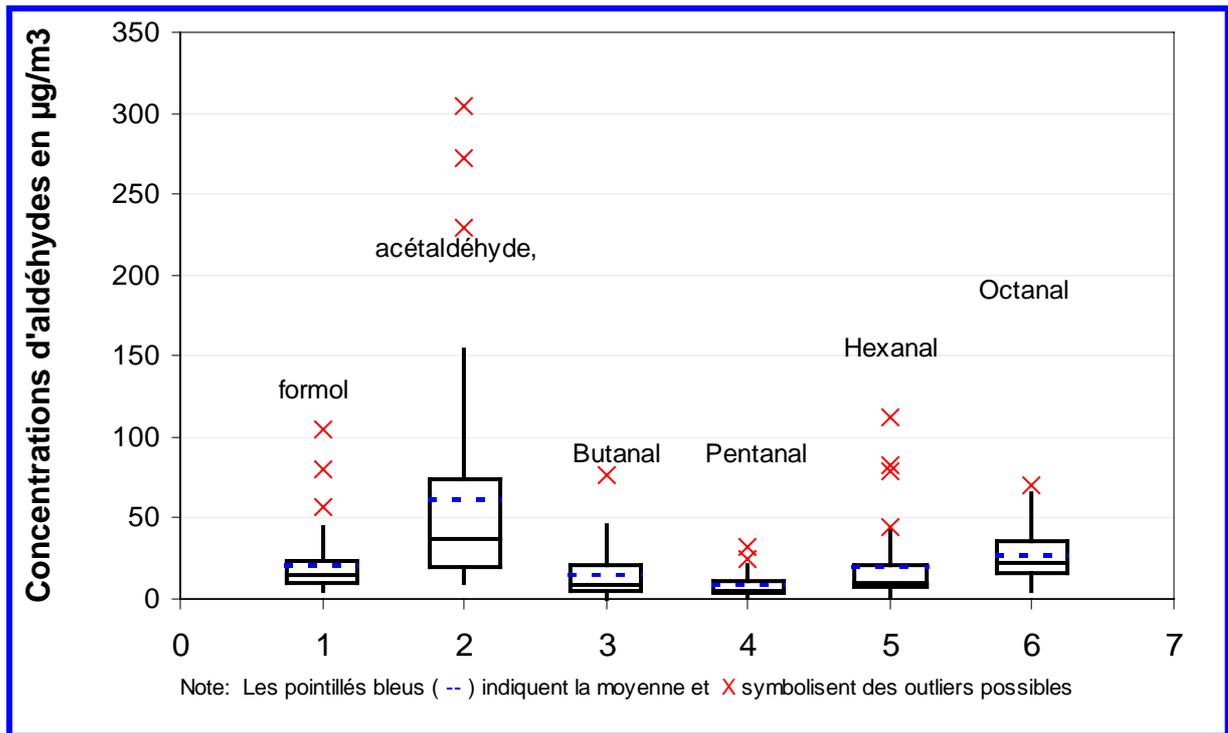


Figure 3 : répartition statistique des concentrations d'aldéhydes pour l'ensemble des résultats

#### 7.4 RESULTAT PAR CATEGORIE DE TRANSPORTS

L'ensemble des volontaires de cette étude présente une grande disparité dans les modes de transports, ainsi que dans la durée quotidienne des déplacements. Il est donc délicat de tirer des conclusions définitives. Néanmoins quelques tendances se dessinent. Nous allons essayer de les répertorier.

##### 7.4.1 Participants utilisant les moyens de transport mixtes : à pied+RER

Les résultats (sauf acétaldéhyde) sont représentés en Figure 4.

Pour certains participants, nous observons des concentrations en aldéhydes très élevées non expliquées : l'un utilise le métro Ligne N°1, et le deuxième a un transport mixte : en métro, et en autocar. Ces bénévoles auraient-ils été en contact avec des fumeurs ? Ces deux volontaires font partie des trois personnes qui ont été exposés à des concentrations en formaldéhyde comprises entre 78 et 223 µg/m<sup>3</sup>. Les autres concentrations en formaldéhyde sont inférieures ou égales à 20 µg/m<sup>3</sup>.

Les tubes provenant des personnes ayant au moins une partie du trajet à pied sont ceux sur lesquels les concentrations en aldéhydes sont généralement les plus basses, ce qui est normal puisque les concentrations d'aldéhydes à l'extérieur sont inférieures à celles rencontrées dans les lieux clos.

Concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  des différents aldéhydes pour les participants utilisant les transports en commun

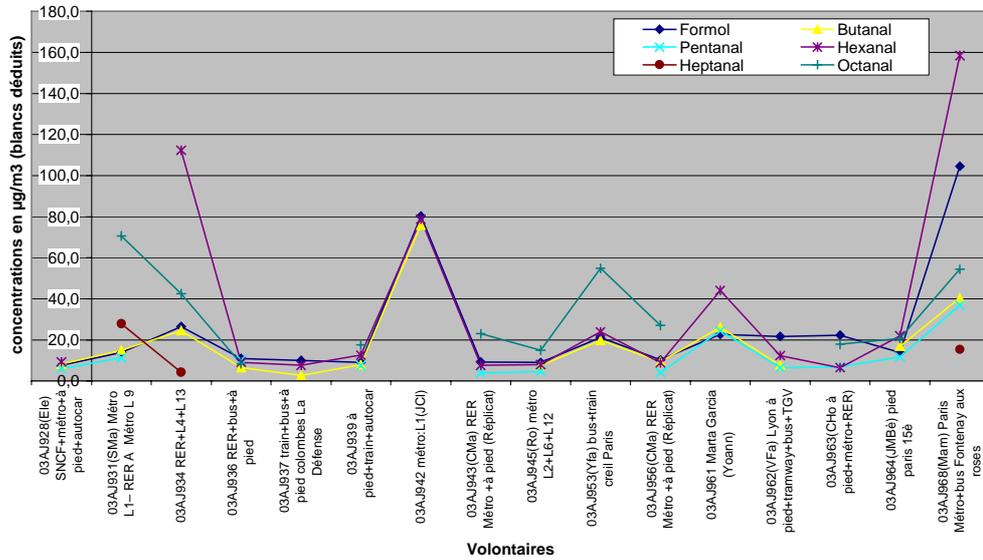


Figure 4 : concentrations d'aldéhydes rencontrées dans les transports publics

### 7.4.2 Participants utilisant les véhicules automobiles

La Figure 5 représente les concentrations en aldéhydes (sauf acétaldéhyde) mesurées sur les échantillons des automobilistes et chauffeurs de taxis.

Concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  des différents aldéhydes dans les voitures

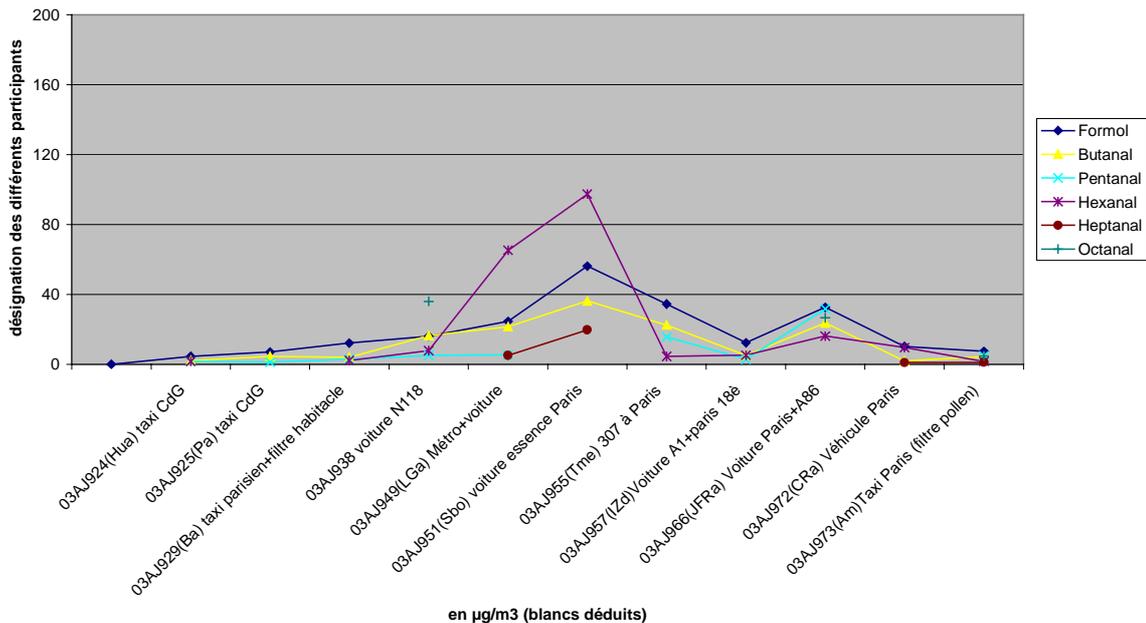


Figure 5 : concentrations en aldéhydes dans les transports automobiles

L'ensemble des concentrations en aldéhydes sont inférieures, pour chaque composé, à  $40 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , sauf pour les deux participants N° 03AJ 948 et 951 pour lesquels nous observons des concentrations élevées. Ces deux participants ont leur lieu de travail en bordure du Boulevard périphérique parisien. Les conducteurs effectuant une partie de leur trajet en-dehors de Paris, et notamment sur l'autoroute A1 (cas ces chauffeurs de taxi qui desservent l'aéroport de Roissy-Charles de Gaulle), les concentrations en aldéhydes sont faibles. L'autoroute A1, quoique très chargée sur la partie le plus proche de Paris, est largement dégagée sur presque tout son parcours jusqu'à Roissy, ce qui permet une bonne dispersion des polluants primaires. Les taxis parisiens ayant un filtre d'habitacle présentent également une faible concentration en aldéhydes.

Les concentrations rencontrées dans les automobiles et taxis peuvent paraître globalement plus faibles que celles rencontrées dans les transports collectifs, mais en réalité, chaque catégorie présente quelques échantillons beaucoup plus « pollués » que la moyenne, alors que les concentrations moyennes sont dans l'ensemble équivalentes. La variété des modes de transports rend la comparaison délicate.

### 7.4.3 Participants utilisant les moyens de transport à pied, en moto, en vélo, en scooter

La Figure 6 représente les concentrations en aldéhydes (sauf acétaldéhyde) mesurées sur les échantillons des conducteurs de deux-roues et du piéton.

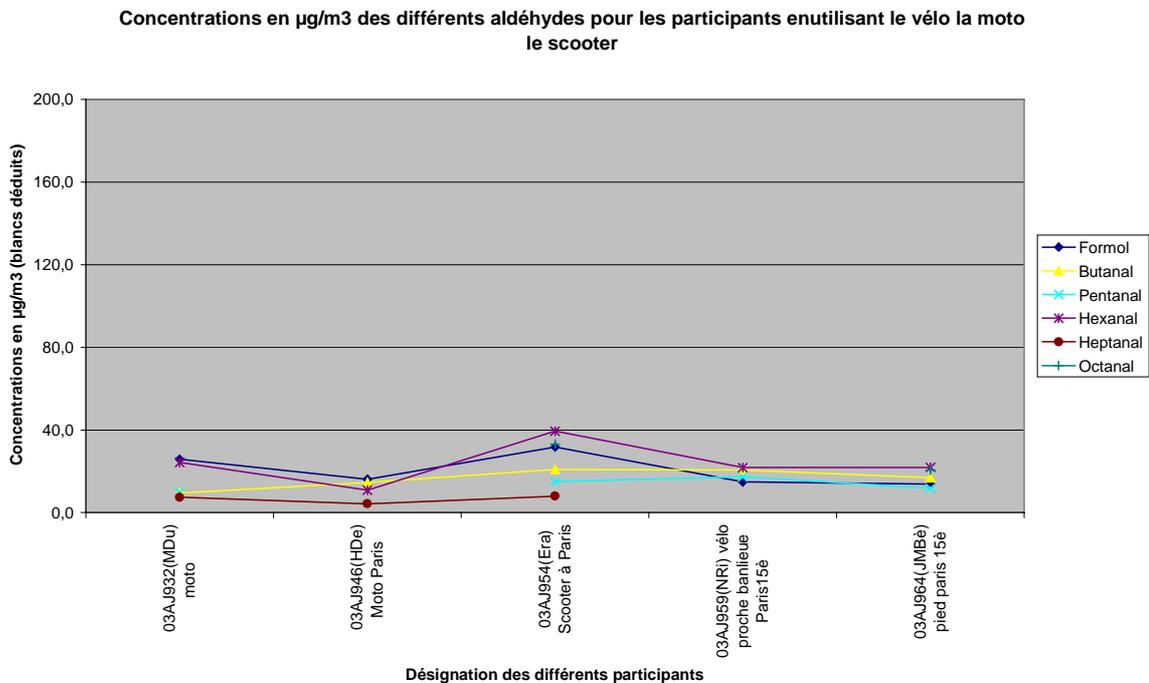


Figure 6 : concentrations en aldéhydes pour les deux-roues et le piéton

L'échelle de la Figure 6 est la même que pour les autres catégories afin de comparaison. Nous remarquons, malgré un nombre de participants très limité, que l'ensemble des concentrations rencontrées est plus basse, ce qui est normal puisque ces volontaires n'ont exposé leur tube qu'à l'air extérieur. Les concentrations en formaldéhyde les plus basses sont celles rencontrées par le cycliste et le piéton. Les tubes de ces deux volontaires ne présentent pas les aldéhydes les plus lourds : heptanal, octanal. L'heptanal n'est rencontré que sur les échantillons des deux-roues à moteur, et l'octanal sur aucun des tubes de cette catégorie de volontaires : on peut donc en conclure que ces volontaires se trouvent situés plus loin des sources directes d'aldéhydes que les autres catégories de personnes, et qu'ils ne sont donc exposés qu'aux aldéhydes les plus volatils.

#### 7.4.4 Comparaison des concentrations rencontrées selon les différents modes de transport

Le Tableau 1 donne les valeurs extrêmes de concentrations mesurées sur les différents échantillons. Si les valeurs minimales sont à prendre avec précaution, du fait de la contamination apportée par le capuchon en PVC, les valeurs dans l'ensemble sont cohérentes avec ce que l'on trouve habituellement en air intérieur (voir le chapitre 6).

Concentrations en µg/m <sup>3</sup>	Transports en commun			Automobiles			Deux-roues et piéton		
	Moy- enne	Min	Max	Moy- enne	Min	Max	Moy- enne	Min	Max
Formaldéhyde	<b>24</b>	9	105	<b>17</b>	4,5	56	<b>21</b>	13,8	32
Butanal	<b>19</b>	2,7	76	<b>10,6</b>	2,0	36	<b>17</b>	9,5	21
Pentanal	<b>11</b>	3,8	39	<b>7,1</b>	1,2	32	<b>13,5</b>	10,0	17
Hexanal	<b>35</b>	6,5	158	<b>13,5</b>	1,0	97	<b>24</b>	10,9	39
Heptanal	<b>16</b>	4,2	16	<b>7,3</b>	1,0	20	<b>6,6</b>	4,3	8,0
Octanal	<b>32</b>	8,5	55	<b>18</b>	4,5	36	<b>27</b>	20,6	33

Tableau 1 : valeurs extrêmes des concentrations de cette étude en fonction du mode de transport

Il peut sembler que des concentrations plus importantes soient rencontrées dans les transports en commun par rapport à l'air respiré à l'intérieur de véhicules particuliers. Cependant, quel que soit le mode de transport, les maxima ne sont rencontrés que sur un très petit nombre d'échantillons. Par ailleurs les trajets effectués, qu'il s'agisse de transports publics ou particuliers, sont très divers, et le nombre de bénévoles par type de trajet est trop limité pour que l'échantillonnage soit statistiquement représentatif. Les valeurs sont plus homogènes pour la population deux-roues et piéton, mais là encore l'échantillon de personnes est très faible. Néanmoins dans ce groupe nous n'avons pas relevé de concentrations anormalement élevées.

## 8. CONCLUSION

---

Pour cette étude pilote, nous nous sommes proposés de caractériser l'exposition aux aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, acroléine... ) au cours des déplacements en milieu urbain. Pour ce faire, nous avons utilisé des tubes Radiello (tubes à diffusion radiale) qui ont été, soit portés par des volontaires au cours de leurs déplacements à pied, à bicyclette ou moto, en train, bus et métro, soit installés dans des véhicules (automobiles, taxis). Dans le cas des transports en commun, en général les tubes ont été exposés dans des environnements mixtes (par exemple à pied, en métro et RER). Pour d'autres cas, les tubes ont été exposés toujours dans le même milieu, comme par exemple: la moto, les véhicules particuliers, les taxis. En dehors des périodes de déplacements, les capteurs restaient fermés par un capuchon en PVC conçu pour l'étude.

Malgré le soin et la motivation de la part de tous les bénévoles, certains tubes utilisés dans les transports en commun ont été volés, piétinés, cassés ou égarés... ou simplement non utilisés en raison de difficultés notamment en période de grèves des transports. Par ailleurs, le capuchon n'avait pas été validé avant l'étude : ainsi, un témoin mis muni de son capuchon a montré des concentrations en aldéhydes très importantes. Ces quantités d'aldéhydes présentes sur le témoin montrent que, malgré sa commodité, l'utilisation de ce capuchon a apporté un biais à nos mesures ; de ce fait, les mesures d'acétaldéhyde n'ont pas été exploitées.

L'ensemble des volontaires de cette étude présentait une grande disparité dans les modes de transports, ainsi que dans la durée quotidienne des déplacements. Il est donc délicat de tirer des conclusions définitives. Néanmoins quelques tendances se dessinent. Comparativement aux mesures effectuées à l'extérieur à Paris en 2000, par le Laboratoire de la Préfecture de Police, les valeurs observées sont relativement élevées. Les valeurs dans l'ensemble sont cohérentes avec ce que l'on trouve habituellement en air intérieur. La médiane pour l'ensemble des participants est pour le formaldéhyde de  $12,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , alors que la moyenne se situe à  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , notamment à cause de quelques échantillons présentant des concentrations très élevées. Nous n'avons pas d'explication évidente pour ces dispersions, mais de tels cas de valeurs très élevées par rapport à la moyenne d'un ensemble de personnes, notamment à l'air intérieur, ont également été citées dans plusieurs études.

Les concentrations rencontrées dans les automobiles et taxis peuvent paraître globalement plus faibles que celles rencontrées dans les transports collectifs, mais en réalité, chaque catégorie présente quelques échantillons beaucoup plus « pollués » que la moyenne, alors que les concentrations moyennes sont dans l'ensemble équivalentes. La variété des modes de transports rend la comparaison délicate. En ce qui concerne les deux-roues et piétons, l'ensemble des concentrations rencontrées est plus basse, ce qui est normal puisque ces volontaires n'ont exposé leur tube qu'à l'air extérieur. De plus, les valeurs sont plus homogènes : nous n'avons pas rencontré dans cette population, de tube présentant des concentrations anormalement élevées. Les concentrations en formaldéhyde les plus basses sont celles rencontrées par le cycliste et le piéton.

Pour qu'une telle étude permette de comparer les niveaux d'exposition auxquels sont exposés les usagers des différents modes de transport, un échantillon plus large de volontaires devrait être recherché, afin d'être plus représentatif de chaque catégorie. De plus, des dispositifs de prélèvement devraient être également installés dans les différents types de véhicules (rames de métro, train, bus) et dans les gares. Enfin, l'utilisation de tubes à diffusion est adéquat si l'on veut estimer une valeur moyenne de l'exposition, mais il conviendrait de valider le protocole de prélèvement : en particulier, l'utilisation d'un capuchon, quoique commode, impose de vérifier qu'elle n'apporte pas de contamination. Une autre possibilité serait l'utilisation de tubes actifs, qui est plus limitée dans le temps.

## 9. REFERENCES

---

Fiche technique : « Instructions for ALDEHYDES radiello » Fondazione Salvatore Maugeri.

Protocoles de prélèvement et d'analyse des aldéhydes dans les environnements intérieurs : Groupe de travail COV de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2002.

**EUDES V., BUJAGNY C., COURSIMAULT A.** : « Mesure des aldéhydes dans l'air ambiant à Paris ». Site internet de la Préfecture de Police. Lien : <http://www.prefecture-police-paris.interieur.gouv.fr/connaître/labo/aldehydes.htm>

**GOUPIL G., COURSIMAULT A., DELAUNAY C., LAURENT A. M., LE MOULEC Y., PERSON A. (2000)** : « Evaluation de l'exposition des citadins aux polluants d'origine automobile au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne ». Proceedings 9th Int. Sym "Transport and air pollution", Avignon, 5-8 juin 2000, Inrets Ed. Actes n° 70, pp 325-330

**GROSJEAN D., GROSJEAN E., MOREIRA L. F. (2002)** : « Speciated ambient carbonyls in Rio de Janeiro, Brazil ». *Envir. Sci. Technol.*, Vol 36, pp 1389-1395

**GROSJEAN E., RASMUSSEN R. A., GROSJEAN D. (1998)** : « Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil ». *Atm. Env.*, Vol 32 n° 20, pp 3371-3379

**HO K. F., LEE S. C., CHIU G. M. Y. (2002)** : « Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station ». *Atm. Env.*, Vol 36, pp 57-65

**HO K. F., LEE S. C., LOUIE P. K. K., ZOU S. C. (2002)** : « Seasonal variation of carbonyl compound concentrations in urban area of Hong Kong ». *Atm. Env.*, Vol 36, pp 1259-1265

**JURVELIN J., VARTIAINEN M., JANTUNEN M., PASANEN P. (2001)** : « Personal exposure levels and microenvironmental concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the Helsinki Metropolitan area, Finland ». *Jal Air & Waste Manag. Assoc.*, Vol 51, pp 17-24

**JURVELIN J., EDWARDS R. D., VARTIAINEN M., PASANEN P., JANTUNEN M. (2003)** : « Residential indoor, outdoor, and workplace concentrations of carbonyl compounds : relationship with personal exposure concentrations and correlation with sources ». *Jal Air & Waste Manag. Assoc.*, Vol 53, pp 560-573

**KAWAMURA K., STEINBERG S., KAPLAN I. R. (2000)** : « Homologous series of C1-C10 monocarboxylic acids and C1-C6 carbonyls in Los Angeles air and motor vehicle exhaust ». *Atm. Env.*, Vol 34, pp 4175-4191

**MEININGHAUS R., GONZALEZ-FLESCA N., CICOLELLA A. (2000)** : « Etude de l'exposition totale de populations urbaines aux aldéhydes ». Rapport INERIS-LCSQA, convention 13/98, références DRC\_01\_20890\_ERSA\_26 RMe

**POSSANZINI M., DI PALO V., CECINATO A. (2002)** : « Sources and photodecomposition of formaldehyde and acetaldehyde in Rome ambient air ». *Atm. Env.*, Vol 36, pp 3195-3201

**RIEDIKER M., WILLIAMS R., DEVLIN R., GRIGGS T., BROMBERG P. (2003) :**  
 « Exposure to particulate matter, volatile organic compounds, and other air pollutants inside patrol cars ». *Envir. Sci. Technol.*, Vol 37, pp 2084-2093

## 10. LISTE DES ANNEXES

Repère		N° page
1	Présentation du tableau de tous les participants	24
2	Présentation de l'ensemble des analyses et des calculs	26
3	Fiche technique « Aldéhydes » donnée par le fournisseur de tube Radiello	32

## 10.1 ANNEXE 1

### Présentation du tableau de tous les participants

N° tube	du N° de bène évolue	Initiales	Moyens de transport utilisés	Durée température	d'exposition/
03AJ924	41	HHu	Voiture Taxi Filtre à Pollens Roissy C de Gaulle, 75	Durée = 8040 min	11.5°C
03AJ925	45	?Pa	Taxi parisien Mercedes avec filtre Paris, Roissy, autoroute	Durée d'exposition = 6240 min	
03AJ926	14	CDi	Nouveau tube volé		
03AJ926	40	FMy	Non effectué		
03AJ927	51	KGr	Bus de la RATP (Doubles devant être exposés mais non utilisés)		
03AJ928	22	ELé	Transport SNCF Paris Verneuil A pied + train + métro	Durée = 1950 min	
03AJ929	43	?Ba	Taxi parisien( habitacle équipé de filtre charbon actif)	Durée exposition =8460 min	
03AJ930	2	RSt	Envoi d'un lot de pièces de rechange le 23/04/03 (Premier tube perdu. 2ème tube cassé).		
03AJ931	24	SMa	RER souterrain Métro L1- RER A Métro L 9	Durée = 1308 min	
03AJ932	33	MDu	Moto à Paris	Durée = 440 min	
03AJ933	50	KGr	Bus de la RATP (Doubles Tube non exposés)		
03AJ934	25	SMa	RER souterrain Pte Orléans St Lazare via Montparnasse L4 * L13	Durée =1148 min	
03AJ935	46	?Gr	Taxi parisien Gare du Nord ( Bénévole non retrouvé)		
03AJ936	19	RDe	RER =44.4%bus=24.2%à pied=19.1%Hall de gare=3.3%Gare routière=1.9%	Durée = 60 h 49 min= 3629 min	
03AJ937	12	SFa	Mixte:pédestre,bus,trainLa garenne Colombes 92 La Défense,La Verrière 78	Durée=1845 min T moyen =8.5°C	
03AJ938	15	FXGo	Véhicule automobile sur la N118	Durée = 1638 min T = 12.9°C	
03AJ939	38	LMa	A pied, train, autocar	Durée = 2495 min	
03AJ940	13	CDi	RER, Métro (1er Tube écrasé dans le métro)	1er Tube écrasé dans le métro	
03AJ941	18	MGa	Blanc avec mise en fonction du tube + utilisé avec le bouchon		
03AJ942	36	JCM	Métro ligne 1	Durée =284 min	
03AJ943	26	CMa	RER Métro, à pieds ((replicats)	durée d'exposition= 1896 min	
03AJ944	9	ABo	Vélo Paris (Tube non rendu)		
03AJ945	17	?Ro	Métro :Alexandre Dumas+Nation+ M° 6 Pasteur Convention	Durée = 2216 min	
03AJ946	3	HDe	Moto dans Paris	Durée d'exposition= 630 min	
03AJ947	4	CHé	Scooter (Tube non utilisé faute de temps)		
03AJ948	1	HPe	Vélo (Tube volé)		
03AJ949	7	LGa	Métro+ voiture	Durée = 783 min	
03AJ950	8	VMa	Vélo Paris (Tube non rendu)		
03AJ951	5	SBo	Voiture essence Paris	Durée =308 min	
03AJ952	44	???	Taxi parisien	Durée exposition =6780 min	14.5°C
03AJ953	30	YFa	¼ h Bus + 25 mn train Creil Paris	Durée =935 min	
03AJ954	52	ERa	Scooter en ville à Paris	Durée =2010 min	

N° tube	du N° de bène évolue	Initiales	Moyens de transport utilisés	Durée température	d'exposition/
03AJ955	32	TMé	Voiture Paris	Durée = 939 min	
03AJ956	27	CMa	RER Métro, à pieds (replicats)	durée d'exposition= 1896 min	
03AJ957	49	?Du	Taxi parisien gare du Nord 406 bleue (Tube non renvoyé)		
03AJ957	11	IZd	Véhicule automobile sur la A1 et Paris 18ème	Durée =1281 min T moyen =23°C	
03AJ958	6	MTNa	Bus+métro+train (Tube non renvoyé à l'INERIS)		
03AJ959	16	NRi	Vélo proche Banlieue	Durée = 1208 min	
03AJ961	31	MGa	Métro+RER+bus	Durée =705 min	
03AJ962	28	VFa	à pied+tramway+bus Lyon+TGV	Durée = 2800 min	
03AJ964	21	JMBe	A pieds Paris 15ème	Durée = 1368 min	
03AJ966	34	JFRa	Véhicule Paris, A86	Durée = 1056 min = T 9.1 °C	
03AJ967	20	CMo	Bus et tramway +PC +72	Durée = 1074 min	
03AJ968	23	MAm	Renvoyé avec le bouchon sur le tube diffusif métro+ RER	Durée d'exposition= 990 min	
03AJ963	37	CHo	Marche, métro, RER	Durée = 1116 min	
03AJ970	48	?La	Taxi parisien gare du Nord Wolkvagen	Tube non renvoyé	
03AJ971	42	?AI	Taxi parisien Habitable sans filtre	Durée exposition=7860 min	
03AJ972	35	Cra	Véhicule Paris ?	Durée = 2090 min	
03AJ973	47	?Am	Taxi parisien Gare du Nord	Durée =13080 min	
03AJ974	29	VFa	Témoin	Témoin	
03AJ976	55		Laissé dans le réfrigérateur INERIS	Blanc témoin	
03AJ978	54		Laissé dans le réfrigérateur INERIS	Blanc témoin	
03AJ979	10	YGo	Témoin gardé dans l'appartement 1, bis rue Lepercq		
03AJ981	13	CDi	RER, Métro	Durée = 3165 min	
03AJ982	53	JLRo	Train- métro- RER ligne A	Durée =2450 min	

10.2 ANNEXE 2

ENSEMBLE DES RESULTATS

Référence	analyse en µg	03AJ924	03AJ925	03AJ928	03AJ929	03AJ931	03AJ932	03AJ934
Formol		3,935	4,825	1,615	11,165	1,975	2,625	3,305
Acétaldéhyde		6,915	9,115	2,405	18,465	4,035	2,255	5,405
Acroléine								
Propionaldéhyde		1,35	1,85	0,88	4,27	1,19	1,31	2,12
Butanal		0,45	0,73	0,42	0,88	0,51	0,23	0,73
Pentanal		0,55	0,32	0,5	1,07	0,63	0,4	<x
Hexanal		0,49	<x	0,69	0,7	<x	0,86	4,9
Heptanal		<x	<x	<x	<x	1,2	0,23	0,16
Octanal		<x	<x	<x	<x	3,6	<x	1,9

temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min							
		8040	6240	1950	8460	1308	932	1148
		volumes en litres						
Formol	0,109	876	680	213	922	143	102	125
Acétaldéhyde	0,089	716	555	174	753	116	83	102
Acroléine	0,033	265	206	64	279	43	31	38
Propionaldéhyde								
Butanal	0,026	209	162	51	220	34	24	30
Pentanal	0,043	346	268	84	364	56	40	49
Hexanal	0,038	306	237	74	321	50	35	44
Heptanal	0,033	265	206	64	279	43	31	38
Octanal	0,039	314	243	76	330	51	36	45

Référence		03AJ924(Hu a) taxi CdG	03AJ925(Pa) taxi CdG	03AJ928(Ele) SNCF+métro +à pied+autocar	03AJ929(Ba) taxi parisien+filtre habitacle	03AJ931(SMa) Métro L1-RER A Métro L 9	03AJ932(MDu) moto	03AJ934 RER+L4+L13
	Concentrations volumiques par échantillon en µg/m3							
Formol		4,5	7,1	7,6	12,1	13,9	25,8	26,4
Acétaldéhyde		9,7	16,4	13,9	24,5	34,7	27,2	52,9
Butanal		2,2	4,5	8,3	4,0	15,0	9,5	24,5
Pentanal		1,6	1,2	6,0	2,9	11,2	10,0	
Hexanal		1,6		9,3	2,2		24,3	112,3
Heptanal						27,8	7,5	4,2
Octanal						70,6		42,4

Référence	03AJ936	03AJ937	03AJ938	03AJ939	03AJ941	03AJ942	03AJ943
Formol	4,345	2,025	2,875	2,475	2,185	2,485	1,895
Acétaldéhyde	15,305	8,805	5,415	3,555	23,375	5,795	3,345
Acroléine							
Propionaldéhyde	1,1	1	1,66	1,01	1,37	0,82	0,58
Butanal	0,62	0,13	0,7	0,52	0,47	0,56	x
Pentanal	1,6	<x	0,36	0,8	1,11	x	0,31
Hexanal	1,25	0,53	0,49	1,19	1,09	0,85	0,55
Heptanal	<x						
Octanal	1,2	<x	2,3	1,7	<x	<x	1,7

temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min	Témoin avec mise en fonction + capuchon						
		3629	1845	1638	2495	284	1896	
	en l/min							
Formol	0,109	396	201	179	272	31	207	
Acétaldéhyde	0,089	323	164	146	222	25	169	
Acroléine	0,033	120	61	54	82	9	63	
Propionaldéhyde								
Butanal	0,026	94	48	43	65	7	49	
Pentanal	0,043	156	79	70	107	12	82	
Hexanal	0,038	138	70	62	95	11	72	
Heptanal	0,033	120	61	54	82	9	63	
Octanal	0,039	142	72	64	97	11	74	

Référence	03AJ936 RER+bus s+à pied	03AJ937 train+bus +à pied colombe s La Défense	03AJ938 voiture N118	03AJ939 à pied+trai n+autoca r	03AJ941(Mg a)Témoin avec mise en fonction+ capuchon	03AJ942 métro:L1 (JCI)	03AJ943( CMa) RER Métro +à pied (Réplicat)
	Concentrations volumiques par échantillon en µg/m3						
Formol	11,0	10,1	16,1	9,1		80,3	9,2
Acétaldéhyde	47,4	53,6	37,1	16,0		229,3	19,8
Butanal	6,6	2,7	16,4	8,0		75,8	
Pentanal	10,3		5,1	7,5			3,8
Hexanal	9,1	7,6	7,9	12,6		78,8	7,6
Heptanal							
Octanal	8,5		36,0	17,5			23,0

Référence	analyse en µg	03AJ945	03AJ946	03AJ949	03AJ951	03AJ952	03AJ953	03AJ954
Formol		2,175	1,115	2,095	1,885	5,315	2,145	6,965
Acétaldéhyde		4,055	2,135	18,965	8,335	7,445	8,245	7,675
Acroléine								
Propionaldéhyde		0,82	0,42	1,19	1,1	1,72	1	2,45
Butanal		0,43	0,24	0,44	0,29	0,75	0,48	1,09
Pentanal		0,44	<x	0,18	<x	0,98	<x	1,3
Hexanal		0,67	0,26	1,94	1,14	0,25	0,85	3,01
Heptanal		x	0,09	0,13	0,2	<x	<x	0,53
Octanal		1,3	<x	<x	<x	1,2	2	2,6

temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min							
		2216	630	783	308	6780	935	2010
	en l/min							
Formol	0,109	242	69	85	34	739	102	219
Acétaldéhyde	0,089	197	56	70	27	603	83	179
Acroléine	0,033	73	21	26	10	224	31	66
Propionaldéhyde								
Butanal	0,026	58	16	20	8	176	24	52
Pentanal	0,043	95	27	34	13	292	40	86
Hexanal	0,038	84	24	30	12	258	36	76
Heptanal	0,033	73	21	26	10	224	31	66
Octanal	0,039	86	25	31	12	264	36	78

Référence		03AJ945(Ro) métro L2+L6+L12	03AJ946(HD) e) Moto Paris	03AJ949(LG) a) Métro+voiture	03AJ951(Sb) o) voiture essence Paris	03AJ952 Taxi Parisien+ban lieue	03AJ953(Yfa) ) bus+train creil Paris	03AJ954(Era) ) Scooter à Paris
	Concentrations volumiques par échantillon en µg/m3							
Formol		9,0	16,2	24,5	56,1	7,2	21,0	31,8
Acétaldéhyde		20,6	38,1	272,1	304,1	12,3	99,1	42,9
Butanal		7,5	14,7	21,6	36,2	4,3	19,7	20,9
Pentanal		4,6		5,3		3,4		15,0
Hexanal		8,0	10,9	65,2	97,4	1,0	23,9	39,4
Heptanal			4,3	5,0	19,7			8,0
Octanal		15,0				4,5	54,8	33,2

Référence	03AJ955	03AJ956	03AJ957	03AJ959	03AJ961	03AJ962	03AJ963
Formol	3,525	2,115	1,725	1,965	1,745	6,605	2,715
Acétaldéhyde	6,195	3,515	8,845	2,805	6,365	7,225	4,625
Acroléine							
Propionaldéhyde	1,12	0,63	0,43	0,8	0,95	1,65	1,44
Butanal	0,55	0,46	0,17	0,65	0,48	0,56	0,2
Pentanal	0,63	0,34	0,16	0,9	0,74	0,78	0,31
Hexanal	0,16	0,64	0,25	1	1,18	1,32	0,76
Heptanal	<x	<x	<x	<x	<x	0,28	0,09
Octanal	<x	2	<x	<x	<x	<x	1,9

temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min							
		939	1896	1281	1208	705	2800	1116
	en l/min							
Formol	0,109	102	207	140	132	77	305	122
Acétaldéhyde	0,089	84	169	114	108	63	249	99
Acroléine	0,033	31	63	42	40	23	92	37
Propionaldéhyde								
Butanal	0,026	24	49	33	31	18	73	29
Pentanal	0,043	40	82	55	52	30	120	48
Hexanal	0,038	36	72	49	46	27	106	42
Heptanal	0,033	31	63	42	40	23	92	37
Octanal	0,039	37	74	50	47	27	109	44

Référence	03AJ956 (CMa) RER Métro +à pied (Réplicat ) 03AJ957 (IZd)Voit ure A1+paris 18è 03AJ959 (NRi) vélo proche banlieue Paris15è 03AJ962 (VFa) Lyon à pied+tra mway+b us+TGV 03AJ963 (CHo) marche, métro,R ER							
	Concentrations volumiques par échantillon en µg/m3							
Formol	34,4	10,2	12,4	14,9	22,7	21,6	22,3	
Acétaldéhyde	74,1	20,8	77,6	26,1	101,4	29,0	46,6	
Butanal	22,5	9,3	5,1	20,7	26,2	0,0	0,0	
Pentanal	15,6	4,2	2,9	17,3	24,4			
Hexanal	4,5	8,9	5,1	21,8	44,0	7,7	6,9	
Heptanal						6,5	6,5	
Octanal		27,0				12,4	17,9	

Référence	analyse en µg	03AJ964	03AJ966	03AJ967	03AJ968	03AJ971	03AJ972	03AJ973
Formol		2,055	3,755	-0,235	11,275	5,205	2,325	10,455
Acétaldéhyde		3,825	9,845	-0,235	6,485	11,065	7,535	22,405
Acroléine								
Propionaldéhyde		1,15	2,14		4,14	1,79	0,7	5,87
Butanal		0,6	0,65		1,04	0,5	0,11	1,5
Pentanal		0,69	1,44		1,57	0,7	<x	2,7
Hexanal		1,14	0,65		5,96	0,41	0,76	0,82
Heptanal		<x	<x		0,5	<x	0,07	0,46
Octanal		1,1	1,1		2,1	<x	<x	2,4

temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min							
		1368	1056		990	7860	2090	13080
	en l/min							
Formol	0,109	149	115		108	857	228	1426
Acétaldéhyde	0,089	122	94		88	700	186	1164
Acroléine	0,033	45	35		33	259	69	432
Propionaldéhyde								
Butanal	0,026	36	27		220	204	54	340
Pentanal	0,043	59	45		364	338	90	562
Hexanal	0,038	52	40		321	299	79	497
Heptanal	0,033	45	35		279	259	69	432
Octanal	0,039	53	41		330	307	82	510

Référence		03AJ964(JM Bè) pied paris 15è	03AJ966(JF Ra) Voiture Paris+A86	03AJ967(CN o)Bus+tramway PC+72	03AJ968(Ma m) Paris Métro+bus Fontenay aux roses	03AJ971(AI) Taxi Parisien	03AJ972(CR a) Véhicule Paris	03AJ973(Am) Taxi Paris (filtre pollen)
	Concentrations volumiques par échantillon en µg/m3							
Formol		13,8	32,6		104,5	6,1	10,2	7,3
Acétaldéhyde		31,4	104,8		73,6	15,8	40,5	19,2
Butanal		16,9	23,7		4,7	2,4	2,0	4,4
Pentanal		11,7	31,7		4,3	2,1		4,8
Hexanal		21,9	16,2		18,5	1,4	9,6	1,6
Heptanal					1,8		1,0	1,1
Octanal		20,6	26,7		6,4			4,7

Référence	analyse en µg	03AJ974	03AJ976	03AJ978	03AJ979	03AJ981	03AJ982	moyenne des 4 témoins
Formol		0,23	0,22	0,25	0,24	5,095	6,575	
Acétaldéhyde		0,11	0,11	0,09	0,1	3,865	22,065	0,1025
Acroléine								
Propionaldéhyde						1,1	5,09	
Butanal						0,61	2,62	
Pentanal						0,54	0,2	
Hexanal						0,86	2,93	
Heptanal						<x	<x	
Octanal						2,52	5	

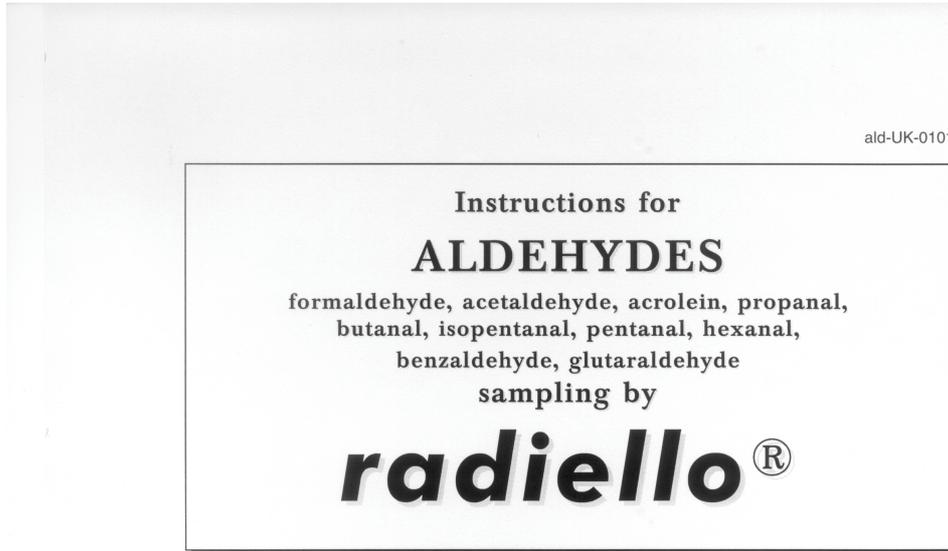
temps de prélèvement en min	Vitesses de prélèvement en l/min					3165	2450
		Témoin	Blanc témoin	Blanc témoin	Blanc témoin		
	en l/min						
Formol	0,109				345	267	
Acétaldéhyde	0,089				282	218	
Acroléine	0,033				104	81	
Propionaldéhyde							
Butanal	0,026				82	64	
Pentanal	0,043				136	105	
Hexanal	0,038				120	93	
Heptanal	0,033				104	81	
Octanal	0,039				123	96	

Référence		03AJ974 témoin (Vfa)	03AJ976 témoin (réfrigérateur )	03AJ978 témoin (réfrigérateur )	03AJ979 témoin (appartement )	03AJ981(CDi ) RER+ Métro	03AJ982(JL Ro)Train- métro-RER ligne A
	Concentratio ns volumiques par échantillon en µg/m3						
Formol						14,8	24,6
Acétaldéhyde						13,7	101,2
Butanal						7,4	41,1
Pentanal						4,0	1,9
Hexanal						7,2	31,5
Heptanal							
Octanal						20,4	52,3

	moyenne des concentrations en µg/m3	mini	maxi	médiane	percentil 25	percentil 75
Formol	23,4	4,5	104,5	14,8	10,1	24,5
Acétaldéhyde	66,1	9,7	304,1	37,6	20,6	76,7
Butanal	17,2	2,0	80,6	9,5	4,7	21,6
Pentanal	10,6	1,2	75,0	5,1	3,6	11,5
Hexanal	26,2	1,0	126,3	10,2	7,5	21,8
Heptanal	8,0	1,0	27,8	4,7		
Octanal	36,6	4,5	175,8	26,7	15,0	42,4

10.3 ANNEXE 3

Fiche technique « Aldéhydes » donnée par le fournisseur de tube Radiello

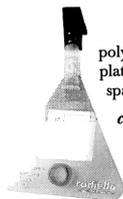


For the aldehydes sampling these parts are to be used:



polycarbonate and **blue** microporous polyethylene cylindrical diffusive body  
*code 120-1*

polycarbonate adapter for the vertical mounting of radiello (optional)  
*code 122*



polycarbonate supporting plate, with clip and transparent label pocket  
*code 121*

polypropylene mountable shelter to protect up to four **radiellos** from bad weather and direct sunlight; although optional, it is very useful for outdoor samplings  
*code 196*



100 mesh s.s. net cylindrical chemiadsorbing cartridge, o.d. 5.9 mm, containing 900 mg of 35-50 mesh DNPH coated florisil  
*code 165*

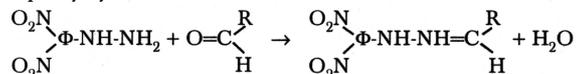


**radiello**® is patented by  
FONDAZIONE SALVATORE MAUGERI  
Clinica del Lavoro e della Riabilitazione - IRCCS  
Environmental Research Centre  
via Svizzera, 16 - I 35127 PADOVA tel. ++39 0498 064 511 fax ++39 0498 064 555 e-mail fsmgd@fsm.it

For assembling, see *General instructions to use radiello*

## Principle

Aldehydes diffusing across the diffusive surface react with the 2,4-DNPH on chemiadsorbing cartridge to form the corresponding dinitrophenylhydrazones:



Blue diffusive body avoids any light interference.

The dinitrophenylhydrazones are recovered by acetonitrile and are analysed by HPLC. Ketons react also with 2,4-DNPH but not interfere with the analysis, except for acetone if acrolein is among the aldehydes to be determined. The interference can be overcome by an opportune choice of analytical conditions.

The code 165 cartridges assure:

- chromatographic blank better than 0.1 µg<sup>[1]</sup> of formaldehyde and better than 0.001 µg of other aldehydes
- high and constant sampling rate also for long exposure times
- no effects of relative humidity
- quantitative recovery of dinitrophenylhydrazones by acetonitrile.

<sup>[1]</sup>corresponding to about 0.4 µg·m<sup>-3</sup> for an exposure time of 24 hours

## Exposure and sampling rates

### Workplace

In workplace environment we suggest to expose **radiello** 15 minutes to 8 hours.

The **radiello**'s sampling rate is high enough to allow the accurate measurement of the short time exposure levels (STEL). Especially as in the case of STEL, the environmental monitoring performed by **radiello** is more reliable than by an active sampler equipped with a similar chemiadsorbing cartridge, because the mistakes involved in flow rate measurements are avoided.

### Outdoor environment

Taking in to account the outdoor concentrations of each aldehydes are typically in the range 2-50 µg·m<sup>-3</sup>, is advisable to expose **radiello** for almost 8 hours. In general, exposure times covering 8 hours to 7 days are suggested. Until now no experience was performed for longer exposure times.

The **radiello**'s linearity keeps unchanged for wind speed varying from 0.01 to 10 m·s<sup>-1</sup> and for relative humidity from 0 to 90%.

The temperature is the sole parameter to be kept under control, because the outdoor value can be very different from 25°C used to calibrate **radiello**. If the temperature falls below 20°C or arises over 30°C, it is advisable to correct the sampling rate values listed in the next page, according to the following equation:

$$Q_T = Q_{25} \left( \frac{273+T}{298} \right)^{0.35}$$

where  $Q_T$  is the sampling rate value at the average sampling temperature T (in °C) and  $Q_{25}$  is the sampling rate value listed in the next page.

### Indoor environment

Aldehyde indoor pollution level, especially for formaldehyde, is typically intermediate between those of workplace and outdoor environments. Exposure times from 4 hours to 7 days are suggested.

### Remark

Don't expose all the cartridge of the same lot: keep almost one as a blank (you can find the lot number on the sealing label).

	Sampling rate ml·min <sup>-1</sup> at 25°C	Linear up to µg·m <sup>-3</sup> ·min
formaldehyde	99	4,000,000
acrolein <sup>[1]</sup>	33	3,000,000
acetaldehyde	84	12,000,000
propanal	39	8,000,000
butanal	11	10,000,000
isopentanal	61	12,000,000
pentanal	27	12,000,000
hexanal	18	15,000,000
benzaldehyde	92	8,000,000
glutaraldehyde	90	3,000,000

<sup>[1]</sup>acrolein produces three chromatographic peaks: the sampling rate is calculated on the area of the main chromatographic peak (s. figure below).

## Analysis

### Cartridge desorption

Introduce 2 ml of acetonitrile in the glass tube without taking the cartridge away. Always use class A double mark volumetric pipets. Stir the tube from time to time for about 30 minutes. Take the cartridge off and discard it. **Filter the solution using the code 174 kit.** The solution is stable for almost one week if dark stored at 4°C.

### Instrumental analysis (suggested)

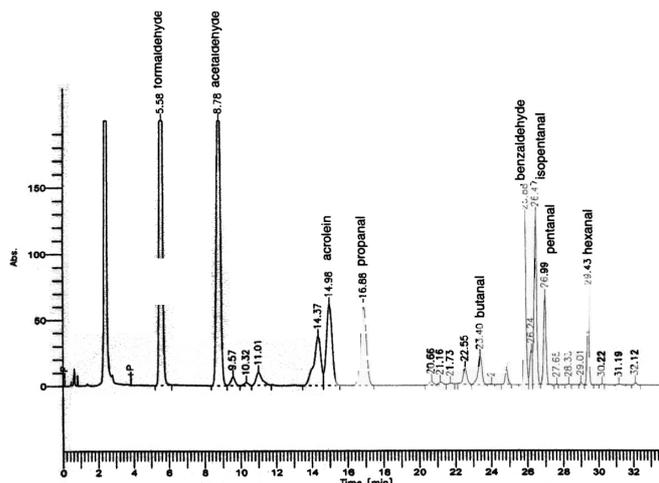
Column: reversed phase C<sub>18</sub>, 5 µm particles, 150 mm long, 4.6 mm i.d.

Detector: UV 365 nm

Eluents: acetonitrile and water

Elution programme:

- flow rate: 1.9 ml·min<sup>-1</sup>
- isocratic elution for 10 minutes by 38/62 v/v acetonitrile/water
- gradient in 10 minutes up to 75/25 v/v acetonitrile/water, reversed gradient in 5 minutes up to 38/62 v/v acetonitrile/water, 5 minutes final equilibration time.



HPLC chromatogram of aldehydes sampled by radiello.

### Very important remarks

The **formaldehyde-DNPH**

peak in the blank increases in time even if the cartridges are correctly stored. It is very important to analyse the blank the same day of the samples.

**Acrolein** produces three chromatographic peaks, two of which are not well separated. Only the most abundant peak (14.98 min retention time in figure) is stable in time. The area of the other peaks has to be neglected on calculation.

Using the suggested analytical conditions, the **acetone-DNPH** peak is well separated from the acrolein-DNPH ones, but if the acetone concentration is more than 50,000 µg·m<sup>-3</sup>, the acrolein-DNPH peaks are depressed of about 25%. Take it in to account.

**Isopentanal** produces two not well separated peaks (26.24 and 26.47 minutes): the calculation has to be based on their area sum.

**Glutaraldehyde** produces two stable chromatographic peaks (not shown in figure): the calculation has to be based on their area sum.

## Calculation

Let  $m$  be the aldehyde mass found in the cartridge (blank subtracted) and  $t$  the exposure time, the concentration in air  $C$  is calculated by the following expressions:

$$C [\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}] = \frac{m [\mu\text{g}]}{Q \cdot t [\text{min}]} \cdot 1,000,000$$

where  $Q$  is the sampling rate value (see previous page) in ml/min.

## Cartridge durability and keeping

New cartridges are stable for six months if stored dark and at 4°C. Exposed cartridges have to be stored in the same way and have to be analysed within sixty days.

ald-UK-0101

