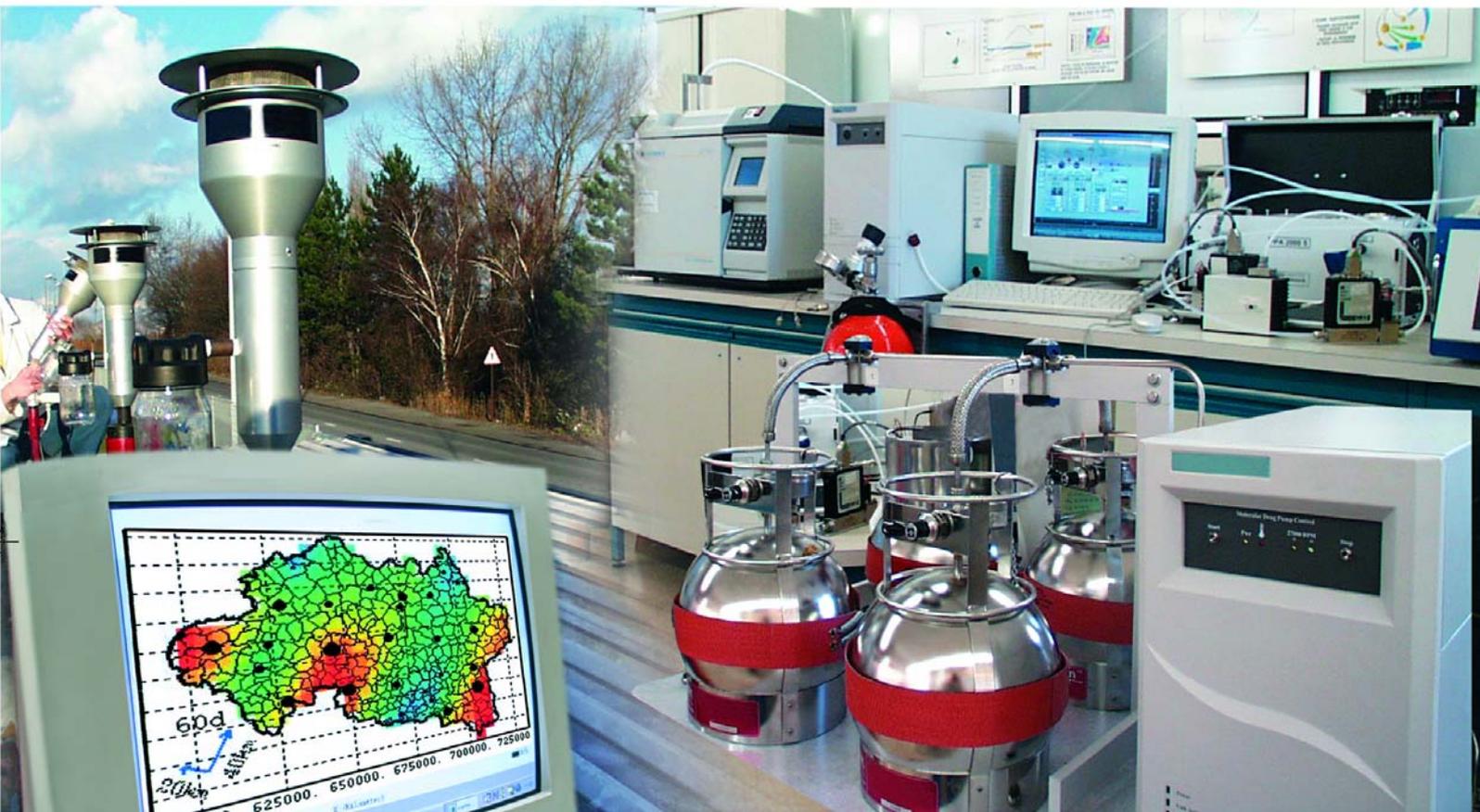




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Air intérieur – Etude 8/3

**Métrologie et niveaux de concentration du formaldéhyde
en air intérieur : étude bibliographique**

Juillet 2013

Programme 2013

L. CHIAPPINI





PREAMBULE

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

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement (MEDDE), et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique ont été financés par la Direction Générale de l'Energie et du Climat (bureau de la qualité de l'air) du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Énergie. Ils sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique au MEDDE et aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Air intérieur

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Métrologie et niveaux de concentration du formaldéhyde en air intérieur : étude bibliographique

Programme financé par la
Direction Générale de la Prévention des Risques (DGPR)

2013

L. CHIAPPINI

Ce document comporte 58 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Chimie, Métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Chimie, métrologie, Essais » Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	7
1. INTRODUCTION	11
2. PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	12
2.1 Les méthodes indirectes	12
2.1.1 Les méthodes normalisées	12
2.1.2 Autres méthodes basées sur la dérivation du formaldéhyde.....	16
2.2 Les méthodes en continu ou « on-line ».....	19
2.2.1 Les mesures spectrométriques.....	19
2.2.2 La spectrométrie de masse en ligne	19
2.2.3 Les appareils commerciaux	20
2.2.4 Les méthodes en développement.....	24
2.3 Les méthodes de « dépistage » ou détection.....	26
2.3.1 Les méthodes commerciales	26
2.3.2 Les méthodes en développement.....	29
2.4 Tableau de synthèse des méthodes existantes pour la mesure du formaldéhyde	30
3. PARTIE 2 : LES NIVEAUX EN AIR INTERIEUR	37
3.1 Synthèse des études recensées dans la littérature	37
3.2 Comparaison avec les valeurs de références	47
3.3 Facteurs influençant les niveaux de concentration en formaldéhyde	49
3.3.1 Variations saisonnières.....	49
3.4 Taux de renouvellement d'air et ventilation.....	49
3.5 Matériaux de construction et produits de consommation	49
3.6 Lieux de vie	50
4. CONCLUSIONS	50
5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	51

RESUME

Effets sanitaires avérés, omniprésence, multiplicité de ses sources... les raisons pour lesquelles le formaldéhyde est étudié dans les environnements clos font de lui un composé d'intérêt majeur pour la qualité de l'air intérieur.

L'établissement de valeurs guide de qualité de l'air intérieur (VGAI) par l'AFSSET (AFSSET et al., 2007)¹, le suivi des valeurs repère en air intérieur par le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP et al., 2009), sa mesure lors de la campagne pilote nationale initiée en septembre 2009 à la demande du MEDDE, sa surveillance rendue obligatoire par le décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, l'étiquetage des matériaux de construction, sont autant de manifestations de la place prépondérante que tient aujourd'hui ce polluant sur la scène des actions menées pour l'amélioration de la qualité de l'air intérieur.

Ceci se traduit par l'émergence sur le marché d'un grand nombre de techniques de mesure du formaldéhyde, qu'elles soient indirectes par dérivation, en continu ou de détection. Une quarantaine de méthodes a ainsi pu être recensée par cette étude soit une dizaine de plus qu'en 2008², date à laquelle le LCSQA-INERIS avait réalisé un premier travail bibliographique sur les méthodes existantes. Sont ainsi apparus sur le marché, de nouveaux supports de prélèvement (DSD-DNPH, ETHERA...). De nouveaux instruments ont été commercialisés (AZIMUT, ETHERA), des développements instrumentaux ont abouti (In'Air solution) ou avancé (IRCELYON).

Paradoxalement, il n'existe encore, à ce jour, que très peu de techniques de mesures commerciales disponibles et éprouvées, mettant ainsi en valeur le « challenge » métrologique et analytique que reste la mesure des concentrations en formaldéhyde dans l'air intérieur.

Cette détermination est d'autant plus importante que malgré la réglementation sur les matériaux de construction³, la sensibilisation des populations de plus en plus importante sur la qualité de l'air intérieur et l'impact des habitudes de vie et des pratiques dans l'habitat (tabagisme, aération, emploi de produits ménagers...), cette revue bibliographique des études portant sur la mesure du formaldéhyde en air intérieur conclut encore à des niveaux importants.

¹ Aujourd'hui ANSES

² Rapport LCSQA-INERIS, 2008, Mesure du formaldéhyde Disponible sur <http://www.lcsqa.org/action/2008/air-interieur/mesure-formaldehyde>

³ Décret n° 2011-321 du 23 mars 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, Disponible sur

<http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023759679&dateTexte=&categorieLien=id>

Et Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils. Disponible sur <http://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000023991852&dateTexte=&categorieLien=id>

Elle montre que 75 % des concentrations moyennes en formaldéhyde tous milieux et toutes localisations confondues (exceptée la Chine qui présente des niveaux de concentration moyens élevés $> 50 \mu\text{g m}^{-3}$), sont comprises entre 0 et $30 \mu\text{g m}^{-3}$, 23 % entre 30 et $50 \mu\text{g m}^{-3}$ et 2 % sont supérieures à $50 \mu\text{g m}^{-3}$. En Europe, les niveaux moyens en formaldéhyde dans les lieux de vie et ERP sont majoritairement compris entre 20 et $30 \mu\text{g m}^{-3}$ alors que la valeur cible à atteindre en 2019 est de $10 \mu\text{g m}^{-3}$. De plus, ponctuellement, ils peuvent atteindre des valeurs supérieures à $100 \mu\text{g m}^{-3}$.

LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES

AFSSET : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail
AHMT : 4-amino hydrazine-5-mercapto- 1.2.4 triazole
ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire
BPE : trans-1.2-bis(4-pyridyl)ethylene
CENT : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine
CMC : Chromatomembrane Cell
CMR : Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique
CSTB : Centre Scientifique et Technique du Batiment
DNPH : 2,4-DiNitroPhénylHydrazine
DNSH : diméthylaminonaphtalene-1-sulfohydrazine
DOAS : Differential Optical Absorption Spectroscopy
ERP : Etablissement Recevant du Public
FIA : Flow Injection Analysis
FTIR : Fourier Transform Infrared Absorption
GC/MS: Chromatographie gazeuse / Spectrométrie de masse
HCSP: Haut Conseil de Santé Publique
HEI: Health Effects Institut
2-HMP: 2-(hydroxyméthyl)piperidine
HPLC: High Performance Liquid Chromatography
IARC : International Agency for Research on Cancer
INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
LIFS : Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy : MBTH: 3-méthyl-2-benzothiazolone hydrazone
MEDDE: Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie
NAD+ : Oxidized Nicotinamide Adenin Dinucleotide
OEHHA: Office of environmental health hazard assessment
PAKS: Personal Aldehydes and Ketones Sampler
PFBHA : PentaFluoroBenzylHydroxylAmine
PNSE-2 : Plan National de Santé Environnement -2
PTR-MS : Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer
SPME : microextraction en phase solide
TCI : Tokyo Chemical Industry
TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

US EPA : Environmental protection Agency (United State)

UV/VIS : Ultra Violet / Visible

VGAI: Valeurs Guide Air Intérieur

VTR: Valeur Toxicologique de Référence

1. INTRODUCTION

D'origine anthropique (industrie, combustion) ou biotique (décomposition des résidus végétaux dans les sols, feux de forêts), primaire ou secondaire (produit de réaction des terpènes avec l'ozone...), le formaldéhyde est présent aussi bien en air extérieur qu'en air intérieur où ses concentrations excèdent largement celles de l'air extérieur.

Ainsi, la problématique de l'exposition des populations à ce composé s'est en grande partie recentrée sur sa caractérisation dans les environnements clos.

Les préoccupations relatives à ses impacts sanitaires se sont accrues en 2005 suite à sa reclassification dans le groupe 1 par le Centre international de recherche sur le cancer qui le considère comme cancérigène certain pour l'homme (IARC, 2004).

Le principe de surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les ERP, (Etablissements Recevant du Public), a été introduit par le Grenelle de l'Environnement (engagement numéro 152) acté dans le second plan national santé-environnement (PNSE2). Ainsi, des protocoles de mesure du formaldéhyde dans les lieux scolaires et d'accueil de la petite enfance ont été élaborés, au cours de l'année 2008, dans le cadre des travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) et en partenariat avec le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB).

Après les valeurs guide de qualité de l'air intérieur (VGAI) établies par l'AFSSET (AFSSET et al., 2007)⁴, des valeurs repère en air intérieur ont été proposées par le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP et al., 2009). Le formaldéhyde a été mesuré dans le cadre de la campagne pilote nationale initiée en septembre 2009 à la demande du Ministère de l'Ecologie, du Développement durable et de l'Energie (MEDDE), et fait partie de la liste des composés visés par le décret n°2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, définissant les établissements dans lesquels la surveillance périodique de la qualité de l'air intérieur, introduite par la loi n°2010-788 du 12 juillet 2010 portant engagement national pour l'environnement, est obligatoire et à la charge des propriétaires ou des exploitants des bâtiments.

Pour répondre à la nécessité de caractériser les concentrations de ce polluant dans l'air intérieur, de nombreuses techniques, commerciales ou en cours de développement, directes ou indirectes, sont disponibles.

L'objectif de ce rapport est de reprendre et compléter la synthèse effectuée en 2008 (Rapport LCSQA-ENERIS, 2008) des différents moyens métrologiques existants pour la mesure du formaldéhyde, ainsi que des niveaux de formaldéhyde mesurés en air intérieur en France mais également plus largement en Europe, aux Etats-Unis et en Asie et le bilan sur la qualité de l'air intérieur à un niveau national et international (Rapport LCSQA-ENERIS, 2009).

⁴ Aujourd'hui ANSES

2. PARTIE I : METHODES DE MESURE DU FORMALDEHYDE

Cette partie présente un tour d'horizon des méthodes de mesures du formaldéhyde aussi bien pour l'air intérieur que pour l'air extérieur, qu'elles soient qualitatives ou quantitatives, basées sur une analyse différée ou une mesure in situ... Une quarantaine de méthodes a ainsi pu être recensée par cette étude soit une dizaine de plus que lors de l'étude bibliographique précédente (Rapport LCSQA-INERIS, 2008). Les méthodes nouvelles sont identifiées par « **méthode nouvelle** ». Les méthodes qui n'avaient pas été identifiées en 2008 mais étaient déjà existantes sont accompagnées de « **méthode nouvellement identifiée** ». Pour celles déjà présentées en 2008, les évolutions, s'il y en a eu, sont rapportées.

2.1 LES METHODES INDIRECTES

2.1.1 LES METHODES NORMALISEES

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

Ces prélèvements sont basés sur le piégeage chimique du formaldéhyde par réaction avec un agent dérivatisant⁵ imprégné sur la cartouche d'adsorption, la DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine), formation d'un complexe émettant dans l'UV, extraction par solvant et analyse par chromatographie liquide haute performance et détection UV (HPLC-UV) ainsi que le montre la figure ci-dessous.

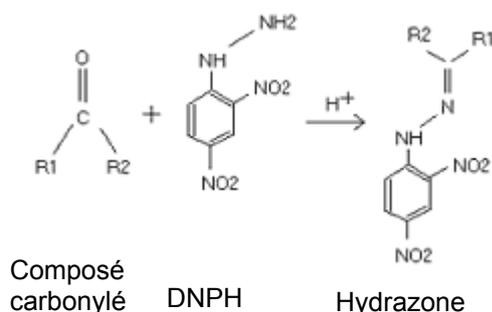


Figure 1 : Principe de chimisorption du formaldéhyde, réaction des composés carbonylés avec la DNPH

Ce sont les hydrazones ainsi formées qui sont analysées par HPLC-UV.

Les prélèvements peuvent être réalisés en mode actif (NF ISO 1600-3), c'est à dire par pompage au travers d'une cartouche contenant l'adsorbant. Les cartouches peuvent être commerciales (cartouches de type Sep-Pak ®,

Figure 2, commercialisée Waters et des cartouches de type LpDNPH® commercialisée par Supelco).

⁵ La dérivatisation consiste à substituer un groupement fonctionnel par un autre groupement pour faciliter son piégeage ou sa détection.

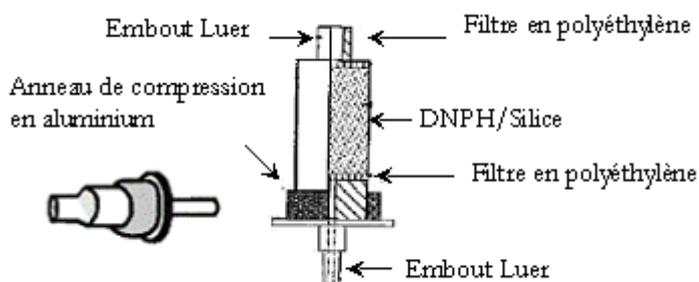


Figure 2 : Schéma (gauche) et photographie (droite) d'une cartouche Sep-Pak®

Mais elles peuvent également être fabriquées en imprégnant de la silice avec de la DNPH (Marchand et al., 2006).

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

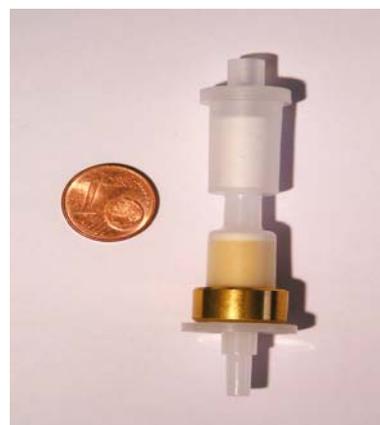
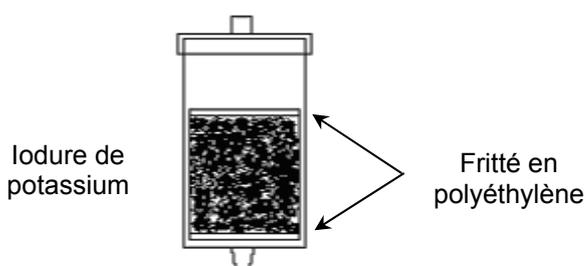


Figure 3 : Schéma d'un piège à ozone (gauche) et photographie d'un piège à ozone placé en amont des tubes de prélèvement actifs (Sep-Pack® et LpDNPH®)

Notons que les filtres à ozone, comme les cartouches de prélèvement Supelco et Waters, sont à usage unique.

Les limites de détection sont de l'ordre du microgramme par mètre cube pour les tubes actifs dans le cas d'un volume de prélèvement d'une centaine de litres.

Exemple de coût : environ 280 euros la boîte de 20 cartouches et 150 la boîte de 20 filtres à ozone. Il faut y ajouter le coût de l'analyse.

Pour palier l'artefact de prélèvement lié à la présence d'ozone et accéder à la concentration en cet agent oxydant, Uchiyama et al., 2008 ont mis au point un système de prélèvement permettant la détermination simultanée des concentrations en ozone par réaction avec le BPE (trans-1.2-bis(4-pyridyl)ethylene) et en composés carbonyles par réaction avec la DNPH.

Le prélèvement passif (NF ISO 16000-4) est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiale, de type Radiello® (code 165), commercialisés par la Fondation Salvatore Maugeri (FSM). La cartouche code 165 est un filet en acier inoxydable (100 mesh) rempli de fluorosil et revêtu de 2,4-DNPH. Ces cartouches, présentées *Figure 4* sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux (code 120-1) favorisant la diffusion et l'adsorption sur toute la surface du cylindre et non uniquement à son extrémité.



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

La vitesse de diffusion des composés sur ces tubes (ou débit de prélèvement) sont donnés par la FSM pour des temps d'exposition de 8 heures à 7 jours.

Il est important de noter que ces valeurs de débit sont dépendantes de la nature du composé, de l'adsorbant, de la concentration, du temps d'échantillonnage et des conditions environnementales (température ambiante lors du prélèvement, vitesse de vent...).

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

Les limites de détection sont de l'ordre de $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ pour un prélèvement de 4,5 jours.

Exemple de coûts : environ 550 euros la boîte de 20 cartouches et 180 euros la boîte de 20 corps diffusifs. Il faut y ajouter le coût de l'analyse.

Méthode nouvelle : Des tubes développés par Uchiyama et al., 2004 sont commercialisés par Supelco depuis 2012. Leur principe de fonctionnement est présenté sur le schéma ci-dessous :

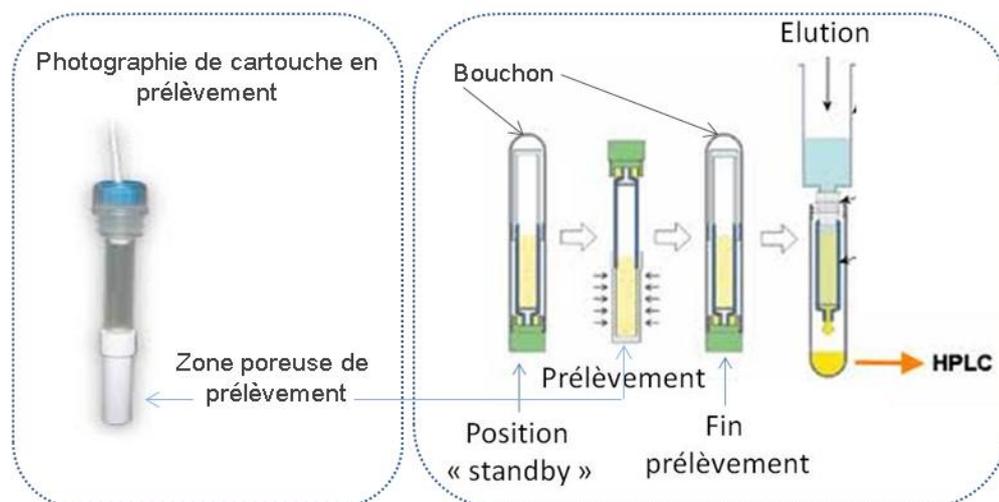


Figure 5 : Photographie d'une cartouche DSD-DNPH® (gauche) et principe de fonctionnement (droite), d'après Uchiyama et al., 2004.

A réception, la cartouche est protégée par un bouchon (présenté sur la figure de droite). Pour initier le prélèvement, le bouchon est retiré, la cartouche est retournée et l'agent de dérivation tombe dans la zone poreuse blanche au travers de laquelle le prélèvement a lieu. Une fois le prélèvement terminé, la cartouche est à nouveau retournée et bouchée.

Elle est désorbée avec 5 mL d'acétonitrile et analysée en HPLC.

Les limites de détection sont de l'ordre de $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les tubes passifs pour un prélèvement de 4.5 jours.

Ces tubes ont été testés cette année par le LCSQA-INERIS dans trois environnements différents : en atmosphère simulée (chambre d'exposition de l'INERIS), en air intérieur (bureau) et en air extérieur (à proximité d'un site industriel).

En chambre d'exposition et en air intérieur, les tubes DSD-DNPH® sont en bon accord avec les tubes Radiello, les tubes DSD-DNPH® se caractérisant néanmoins par une tendance à la sous-estimation

Les tubes DSD-DNP® ne semblent pas à ce jour adaptés à des mesures dans des conditions de concentration faible. Des essais supplémentaires impliquant une modification de la méthode analytique par injection d'un volume de solution extraite plus importante sont nécessaires et pourraient améliorer les limites de quantification.

Exemple de coût : 200 euros la boîte de 10 cartouches + coût de l'analyse.

2.1.2 AUTRES METHODES BASEES SUR LA DERIVATISATION DU FORMALDEHYDE

La technique de piégeage par la DNPH est la technique préconisée par les normes NF ISO 16000-3 et 4. Elle est de ce fait la plus utilisée pour la mesure passive (Andreini et al., 2000; Bates et al., 2000; Gillett et al., 2000; Huynh et al., 2002; Clarisse et al., 2003; Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2006) et active (Hanoune et al., 2006; Marchand et al., 2006) du formaldéhyde.

Cependant, elle est longue à mettre en œuvre et peu spécifique pour le formaldéhyde. C'est pourquoi de nombreux autres agents dérivatisants sont testés pour palier ces inconvénients. Ainsi, d'autres techniques sont recensées dans la littérature, toujours basées sur le principe de la dérivatisation de la fonction aldéhyde mais employant d'autres agents dérivatisants, d'autres supports de prélèvement ou d'autres moyens d'analyse.

La dérivatisation avec le Fluoral P et analyse par spectrofluorimétrie (Pinheiro et al., 2004)

Pinheiro et al., 2004 présentent cette technique comme une alternative plus spécifique et plus sensible à la dérivatisation à la DNPH. Puisque sélective, elle ne nécessite pas de séparation chromatographique et la détection se fait par spectrofluorométrie. La réaction du formaldéhyde avec le Fluoral P est présentée ci-dessous :

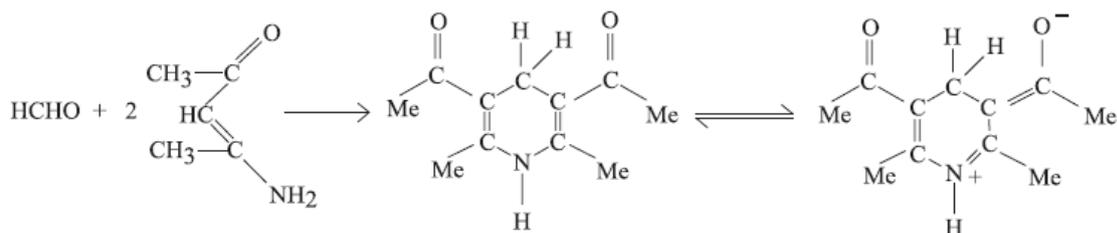


Figure 6 : Réaction du formaldéhyde avec le Fluoral P

Jusqu'en 2007, le Fluoral P devait être synthétisé et imprégné sur les cartouches, ces étapes pouvant être source de contamination et altérer la reproductibilité des mesures par rapport aux prélèvements réalisés sur les cartouches commerciales imprégnées de DNPH. Il est à présent commercialisé par la société japonaise TCI (Tokyo Chemical Industry) au prix de 70 euros les cinq grammes.

Les supports de prélèvement proposés par Pinheiro et al., 2004 sont des supports actifs et présentent une limite de détection de 0,2 µg m⁻³.

Echantillonneur passif et dérivatisation avec le CENT (Onishi et al., 2007)

Onishi et al., 2007 ont mis au point un système de prélèvement passif consistant en l'imprégnation de cylindres de polyéthylène poreux par l'agent dérivatisant CENT : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine. Les débits de prélèvement non seulement du formaldéhyde mais aussi de l'acétaldéhyde et de l'acétone ont été déterminés en chambre d'exposition pour des temps de prélèvement de 8 et 24 heures et les résultats de mesure en air ambiant ont été comparés à des méthodes de prélèvement actives sur cartouches imprégnées de DNPH. Les résultats se sont révélés satisfaisants et les limites de détections sont comprises entre 0,3 et 1 µg m⁻³ pour 24 h et 8 h de prélèvement respectivement.

La dérivation avec le 2-HMP et analyse par chromatographie gazeuse (Huynh et al., 2002)

La technique de dérivation à la DNPH ne permet pas d'analyser correctement l'acroléine qui peut se décomposer sur les cartouches de DNPH (Huynh et al., 2002). L'agent 2-(hydroxyméthyl)piperidine, 2-HMP, peut être utilisé pour pallier ce désavantage. Des cartouches de XAD-2 en sont imprégnées, désorbées avec du toluène, l'éluat étant analysé par chromatographie gazeuse. (OSHA, 1989).

La dérivation à la PFBHA et microextraction en phase solide, SPME (Koziel et al., 2001)

Koziel et al., 2001 ont employé des fibres de MicroExtraction en Phase Solide (SPME), imprégnées de l'agent dérivant PFBHA (2.3.4.5.6-PentaFluoroBenzylHydroxylAmine) pour la mesure du formaldéhyde en air intérieur. Le débit de prélèvement, pouvant durer de 10 minutes (dans le cas d'un « grab sampling ») à 8 heures (dans le cas d'un « Time-Weight Average Sampling ») dépend de la vitesse de réaction du formaldéhyde avec la PFBHA. L'avantage majeur de cette technique réside en son gain en sensibilité et sa rapidité. En effet, les fibres sur lesquelles est prélevé l'analyte sont introduites directement dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse, réduisant ainsi les sources de perte et de contamination. Les limites de détection sont de l'ordre de la dizaine de microgrammes par mètres cubes.

La dérivation à la PFBHA thermodésorption et analyse par chromatographie gazeuse (Sai Hang Ho et al., 2002)

Sai Hang Ho et al., 2002 ont développé une technique de prélèvement des composés carbonyles, du formaldéhyde en particulier, par piégeage sur cartouche de Tenax TA imprégné de PFBHA. Les analytes sont par la suite thermodésorbés et analysés par chromatographie gazeuse. Cette méthode s'est révélée sensible (limite de détection de l'ordre de quelques microgrammes par mètres cubes) et présente l'avantage de supprimer l'étape de désorption au solvant.

Prélèvement passif et dérivation à la DNSH (Zhang et al., 2000) **Méthode nouvellement identifiée**

Cette méthode n'est pas réellement nouvelle puisqu'elle date de 2000 mais n'avait pas été identifiée lors de la revue bibliographique précédente.

Zhang et al., 2000, ont mis au point un système de prélèvement passif des carbonyles sur tube basé sur l'emploi d'un agent de dérivation fluoré, la 5-diméthylaminonaphtalène-1-sulfohydrazine (NDSH) : le PAKS (Personal Aldehydes and Ketones Sampler).

Les composés dérivés sont analysés par HPLC couplé à une détection par fluorescence.

Le PAKS a été validé pour des temps de prélèvement de 24 à 48 heures.

La détection par fluorescence des dérivés à la DNSH améliore la sensibilité par rapport à la méthode de détection UV des dérivés à la DNPH et les limites de détection pour les carbonyles testés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, et hexaldéhyde) sont comprises entre 0,5 et 6,5 µg m⁻³ pour un prélèvement de 24 heures.

Prélèvement actif et dérivation à la PFPH (Li et al., 2009) *Méthode nouvelle*

Li et al., 2009 ont mis au point une méthode pour la quantification d'une vingtaine de composés carbonyles dont le formaldéhyde.

Les composés sont prélevés à un débit de 80 mL min^{-1} sur un adsorbant (Tenax TA) imprégné de pentafluorophenyl hydrazine (PFPH). Ils sont élués après trois jours de dérivation à l'aide d'un solvant (hexane) et analysés par chromatographie gazeuse (GC) et spectrométrie de masse (MS). Les limites de détection pour l'ensemble des carbonyles sont élevées et peu adaptées aux domaines de concentration en air intérieur, comprises entre 30 et $100 \mu\text{g m}^{-3}$.

Profil'Air formaldéhyde (ETHERA) *Méthode nouvelle*

Le laboratoire Francis Perrin (LFP) travaille depuis 2010, en collaboration avec la société ETHERA, sur la mise au point d'un capteur nanoporeux ou monolithe dopé d'un agent dérivatisant spécifique au formaldéhyde (fluoral P, 4-Amino-3-penten-2-one) et dont la fabrication est basée sur un procédé sol-gel.

Ce capteur parallélépipédique de dimensions $13 \times 5 \times 2 \text{ mm}$ est basé sur une mesure de variation d'absorbance avant et après exposition. La valeur de la variation de l'absorbance par unité de temps d'exposition est corrélée à la teneur de formaldéhyde.

Dans le cas du prélèvement passif, le débit de diffusion sur le monolithe a été évalué en exposant les monolithes en air intérieur à des durées croissantes, en mesurant l'absorbance correspondante et déterminant la concentration en formaldéhyde correspondante par des mesures actives sur cartouches Sep-Pack.

Dans le cas de l'exposition en dynamique (prélèvement actif), elle est basée sur le même type de monolithe que pour l'exposition passive. L'absorbance est mesurée avant le prélèvement. Puis, le monolithe est inséré dans une cuve à écoulement et l'échantillonnage s'effectue au travers de cette chambre fluïdique avec une pompe Gillian. Une nouvelle mesure de l'absorbance est réalisée toutes les cinq minutes.

De nouveau, la variation d'absorbance en fonction du temps est corrélée à la teneur en formaldéhyde.



Figure 7 : Photographie du dispositif Profil'air commercialisé par la société ETHERA

Exemple de coût : le coût de la mise en œuvre de cette technique comprend le prix du kit de lecteur optique (environ 950 euros), le prix du module de prélèvement dépendant du type de mesure réalisé, actif (environ 350 euros la pompe) ou passif (environ 45 euros par support) et le prix des supports de prélèvement dépendant également du type de mesure réalisé, actif ou passif, et du niveau de concentration visé (pour une boîte de 25, de 1070 à 2500 euros environ).

Ces dispositifs ont été testés par le LCSQA au début de leur développement (Rapport LCSQA, 2010). Ils seront à nouveau testés en 2014 dans leur version finale.

2.2 LES METHODES EN CONTINU OU « ON-LINE »

Les méthodes de mesures en continu, contrairement aux précédentes dont l'objectif est de caractériser une exposition, sont indispensables de part leur résolution temporelle, pour rechercher les sources, comprendre les mécanismes d'émission et de formation du formaldéhyde.

Les techniques présentées aux paragraphes 2.2.1 et 2.2.2 sont, tout comme les appareils présentés au paragraphe 2.2.3, commerciales. Elles sont considérées à part car beaucoup plus complexes, coûteuses et encombrantes et peu aisées à mettre en œuvre en air intérieur.

2.2.1 LES MESURES SPECTROMETRIQUES

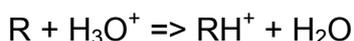
Ce type de technique comprend le DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy), l'infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform Infrared Absorption), le LIFS (Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy) et le TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy).

Ces techniques sont spécifiques, quantitatives et offrent une très bonne résolution temporelle. Elles permettent une mesure in-situ du formaldéhyde, le plus souvent en air ambiant et en atmosphère peu polluée. Le FTIR (Hak et al., 2005; Hanoune et al., 2006) et le TDLAS (Sauer et al., 2003) sont basés sur la mesure de l'absorbance du formaldéhyde à des longueurs d'onde données liée à l'absorption de ce composé dans l'InfraRouge. La technique DOAS quant à elle exploite les propriétés d'absorption du formaldéhyde dans l'UV/VIS (Cardenas et al., 2000).

2.2.2 LA SPECTROMETRIE DE MASSE EN LIGNE *METHODE NOUVELLEMENT IDENTIFIEE*

Le « Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometer » (PTR-MS, réaction par transfert de proton couplée à la spectrométrie de masse) décrite par Hansel et al., 1995. Cet instrument est toujours très largement employé (Karl et al., 2007; Fortner et al., 2009) pour la mesure des COV en général, et du formaldéhyde en particulier.

Son fonctionnement est basé sur une source d'ion H_3O^+ , d'une chambre de réaction et d'un spectromètre de masse quadripolaire. L'air prélevé en continu est acheminé vers la chambre de réaction où les analytes sont ionisés par transfert de proton :



L'ionisation par H_3O^+ est une technique douce permettant, dans le cas général, d'éviter la fragmentation des composés. Seules les espèces présentant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau sont susceptibles d'être ionisées. C'est le cas des carbonylés. Les spectres de masse obtenus sont constitués d'ions pseudo-moléculaires $[M+1]$. Chaque analyte est ainsi identifié sur la base de sa seule masse molaire. Cependant, les avis divergent concernant la capacité de cette technique à mesurer le formaldéhyde. En effet, alors que de Gouw et al., 2007 la considèrent plus adaptée à la mesure des autres carbonylés, Wisthaler et al., 2008 concluent à une technique prometteuse au terme de leur exercice de comparaison réalisé sur la chambre de simulation SAPHIR.

Comme énoncé précédemment, les appareils employés pour la mise en œuvre de ces techniques spectrométriques sont de manière générale encombrants, chers, peu faciles d'utilisation et sont plus adaptés à l'analyse du formaldéhyde en air extérieur et en laboratoire.

En raison de l'essor grandissant des problématiques de qualité de l'air intérieur et de l'importance du rôle joué par le formaldéhyde dans ce domaine, de nombreux constructeurs et laboratoires se sont attachés à développer des appareils de mesure en continu, transportable, aisément utilisables en air intérieur.

2.2.3 LES APPAREILS COMMERCIAUX TRANSPORTABLES

Peu d'appareils pratiques et portables sont aujourd'hui commercialisés pour la mesure du formaldéhyde. C'est pourquoi de nombreuses méthodes sont développées, ou en cours de développement, pour satisfaire au besoin de surveillance de ce composé.

L'AEROLASER

Le principe de détection de cet appareil est basé sur la réaction de Hantzsch correspondant à la cyclisation d'une β -dicétone avec de l'ammoniac et du formaldéhyde dans un milieu légèrement acide pour former le dérivé dihydropyridine. Ce dernier est coloré et fluorescent. Excité à 253 et 400 nm, il émet en effet un rayonnement fluorescent à 510 nm.

C'est un système « rackable » de dimensions 45 cm×15 cm×56 cm et pesant 20 kg.

Bien qu'utilisé pour des campagnes de terrain en air extérieur (Bell et al., 2000, Amato et al., 2007; Andrés-Hernández et al., 2009), cet appareil est contraignant et ne semble pas employé en routine en air intérieur. En effet, les solutions de piégeage doivent être fraîchement préparées et réfrigérées, procédure peu pratique pour des campagnes de terrain. De plus, l'appareil lui-même doit être maintenu à température faible et constante pour assurer la stabilité de la mesure. Les pièces qui le constituent telles les lampes par exemple, sont coûteuses et doivent être changées régulièrement.

Malgré ces désavantages, l'aérolaser est une méthode sensible (limite de détection de l'ordre du dixième de microgrammes par mètres cubes), précise et résolue dans le temps, pour la mesure du formaldéhyde. Il a été testé par le LCSQA-INERIS en 2010 et a présenté des bons résultats par rapport aux méthodes normalisées (Rapport LCSQA, 2010).



Figure 8 : Photographie de l'AEROLASER

Exemple de Coût : environ 35000 euros.

MA100-Methanalyser « *Méthode nouvellement identifiée* »

Cet instrument, commercialisé par la société *Alpha-Omega Power Technologies*, est basé sur le même principe que l'Aérolaser et présente le même type d'encombrement.



Figure 9 : Photographie du MA100-Methanalyser commercialisé par la société Alpha-Omega Power Technologies

Tout comme l'Aerolaser, il a été testé lors d'un exercice de comparaison de plusieurs méthodes dans la chambre de simulation SAPHIR par Wisthaler et al., 2008.

Cette campagne de comparaison mettant en œuvre en parallèle de cet analyseur commercial, un PTR-MS ainsi que la méthode normalisée de prélèvement actif à la DNPH a conclu à l'influence d'artefact négatif lié à la présence d'ozone ainsi qu'à une dérive du signal peu maîtrisable. Il présente des limites de détection de l'ordre du dixième de microgrammes par mètres cubes.

Cet instrument n'est plus commercialisé. Il peut néanmoins être fabriqué sur demande.

Exemple de Coût : environ 50 000 euros

L'INTERSCAN

Cet appareil est développé sur un mode de détection électrochimique. Les molécules de formaldéhyde passent au travers d'un milieu diffusif et réagissent électrochimiquement à la surface d'une électrode. Cette réaction donne naissance à un courant dont l'intensité est directement proportionnelle à la concentration en formaldéhyde. L'INTERSCAN existe sous différents modèles, portables ou « rackables ».



Figure 10 : Photographies de l'INTERSCAN (modèle portable)

Il a été testé par le LCSQA-INERIS en 2009 (Rapport LCSQA et al., 2009). Appareil peu précis, il est sensible aux courants d'air et mouvements et nécessite des réajustements de blanc quotidien.

Il constitue néanmoins un outil de diagnostic et de prise de décision pratique, rapide et simple d'utilisation et permet de suivre des variations de concentration favorisant ainsi l'identification de sources (Chiappini et al., 2011).

Exemple de coût : environ 4000 euros.

L'AIRMO – HCHO

Cet appareil, commercialisé par la société Chromatosud, est dédié à l'analyse de formaldéhyde et d'acétaldéhyde. Leur analyse se fait par chromatographie gazeuse suivie d'une méthanisation et détection par ionisation de flamme. Cet appareil est encore en cours de validation et devrait coûter environ 45000 euros.

Blue X-FLR8 **Méthode nouvelle**

Développé et commercialisé par la société Blue Industry, l'analyseur multigaz Blue X-FLR8 est basé sur l'emploi de Very High Resolution Tunable Laser source (VHR-TL) et permet la mesure de nombreuses substances (benzène, styrène, trichloroéthylène, toluène...) dont le formaldéhyde à des niveaux de concentration à ce jour de l'ordre de quelques microgrammes par mètres cubes.

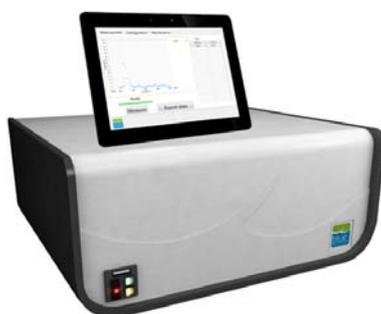


Figure 11 : Photographie de l'analyseur Blue-X-FLR8 commercialisé par la société Blue Industry.

Bien que commercialisé pour d'autres applications, des travaux de recherche sont en cours pour abaisser les limites de détection du formaldéhyde, cet appareil n'étant à ce jour pas adapté à la surveillance du formaldéhyde en air intérieur. Il sera testé en 2014 par le LCSQA.

La méthode dite « on-line » commercialisée par AZIMUT Monitoring **Méthode nouvelle**

Les balises Fireflies® sont commercialisées par la société AZIMUT Monitoring qui développe et propose des solutions inédites de contrôle et de suivi continu des nuisances, des consommations de ressources.

Le système de mesure est constitué de multi capteurs silencieux et de faible consommation pour le suivi des paramètres de confort (température, humidité relative), de confinement (dioxyde de carbone), de composés organiques volatils légers (Formaldéhyde, acétaldéhyde, méthanol, éthanol, butanol, exprimés en équivalent formaldéhyde). Le système ne nécessite aucune maintenance technique particulière après installation.



Figure 12 : Photographie de la balise Fireflies®

En ce qui concerne la mesure des composés organiques volatils léger, elle se base sur une méthode de détection électrochimique. La cellule de mesure est constituée de deux électrodes en métal baignant dans un électrolyte approprié pour quantifier les vapeurs de gaz. Les gaz diffusant dans la cellule génèrent un voltage à l'électrode catalytique active suite à la réaction d'oxydation du composé. L'amplitude de ce voltage est directement proportionnelle à la concentration du composé. Les capteurs sont livrés calibrés au formaldéhyde et sont inter calibrés avec les systèmes de référence du fournisseur avant l'installation.

La gamme de mesure est de 0,01- 10 ppm ($\sim 10 - 1000 \mu\text{g m}^{-3}$). La précision est de $\pm 25 \%$ de la lecture, la résolution $10 \mu\text{g m}^{-3}$. Les données sont exprimées en $\mu\text{g m}^{-3}$ équivalent formaldéhyde.

Ce système a été testé par le LCSQA en 2010. Il avait alors présenté de bons résultats. Il est en cours d'évolution aujourd'hui pour ajouter un module de mesure des PM.

Exemple de coût : La balise coûte 2444 euros. La société AZIMUT Monitoring propose également des prestations incluant la gestion de données, la production de tableaux de suivi, le conseil, et coûtant de 186 à 650 euros par mois selon les prestations choisies.

2.2.4 LES METHODES EN DEVELOPPEMENT TRANSPORTABLES

La méthode dite « on-line » développée au laboratoire LMSPC, en cours de miniaturisation pour commercialisation par la Société In'Air solution.

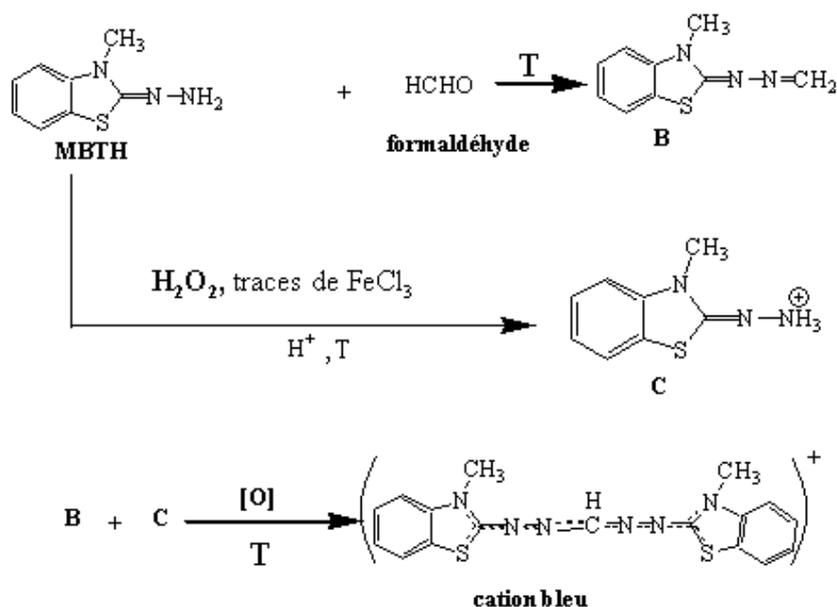
Un analyseur de formaldéhyde a été développé au Laboratoire des Matériaux et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Université de Strasbourg et a bénéficié pour son automatisation d'un financement dans le cadre du programme PRIMEQUAL (APR OQAI 2009). Son fonctionnement repose sur le couplage de trois étapes : le piégeage du formaldéhyde gazeux en solution, sa dérivation sélective et sa détection par fluorimétrie. Le pas de temps est de 10 minutes. Il présente des limites de détection de quelques microgrammes par mètres cubes. Il a été testé en 2011 dans le cadre des travaux du LCSQA (Note de synthèse LCSQA, 2010). Des travaux complémentaires ont été prévus au terme de ces travaux mais n'ont pu être réalisés. Ils sont prévus pour 2014 en mettant en œuvre une version aboutie et miniaturisée par la société In'Air solution.

A ce jour, des prestations de service sont réalisées par la société sur la base d'un prototype.

Aucune information n'est encore disponible sur les dimensions et le coût de cet appareil en cours de miniaturisation.

Méthode colorimétrique – détection UV, IRCE-Lyon, (Sassine et al., 2013)

L'Institut de Recherche sur la Catalyse et L'environnement de Lyon développe, dans le cadre d'une thèse, un système autonome pour l'analyse des aldéhydes en temps réel (Sassine, 2007, Sassine et al., 2013). Ce système consiste à piéger les aldéhydes par réaction avec le MTBH (3-Methyl-2-BenzoThiazolinone Hydrazone) et à dériver les aldéhydes ainsi piégés pour former un cation bleu détecté par spectroscopie UV-Visible en utilisant un guide d'onde en téflon pour augmenter le trajet optique et améliorer ainsi la sensibilité de la méthode. Ce principe est décrit ci-dessous :



Cette méthode, sensible (limites de détection de l'ordre du ppt soit du millième de microgrammes par mètres cubes) et résolue dans le temps (15 minutes) peut être perturbée par des effets mémoire. Telles sont les conclusions des tests menés par le LCSQA en 2010 (Rapport LCSQA, 2010; Chiappini et al., 2011).

Analyseur DNPH en continu (LCP-IRA – Marseille)

Une thèse (Perraud, 2007) a été soutenue en décembre 2007 au Laboratoire de Chimie et Environnement (LCP-IRA) sur la « Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonylés dans l'air ». Ce travail a permis de démontrer la faisabilité d'un prélèvement des composés carbonylés par adsorption sur un support solide refroidi à -30°C suivi d'une thermodésorption par réchauffement brutal du piège et analyse par CG/SM. Un analyseur automatique basé sur ce principe était en cours de développement en partenariat avec la société Tera Environnement. Il semblerait que ce projet n'ait pas été poursuivi.

Détecteur portable à diode (Toda et al., 2005)

Toda et al., 2005 ont développé un instrument portable consistant à la diffusion du formaldéhyde au travers de deux membranes poreuses imprégnées de MBTH (3-méthyl-2-benzothiazolone hydrazone) et photodétection par diode. Cette technique offre une limite de détection de 0,08 ppb ($0.1 \mu\text{g m}^{-3}$) et une résolution temporelle de 5 minutes. Testée en air ambiant et extérieur, elle a cependant révélé des interférences avec l'acétaldéhyde.

Analyseur en continu par chimiluminescence basée sur la réaction de Trautz-Schorigin (Motyka et al., 2006)

Une méthode de mesure en continu basée sur la diffusion du formaldéhyde au travers d'un dénudeur permettant son piégeage sur un film de solution liquide (eau distillée) a été mise au point par Motyka et al., 2006. Le formaldéhyde ainsi prélevé est analysé en continu par chimiluminescence après réaction avec l'acide gallique ($\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$) et du peroxyde d'hydrogène dans une solution alcaline (réaction de Trautz-Schorigin). Cette méthode permet d'atteindre une limite de détection de $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ avec une résolution temporelle de deux minutes.

Analyseur en continu, détection par fluorescence et autocalibration (Eom et al., 2008)

Un analyseur en continu, offrant une résolution temporelle d'une dizaine de minutes pour des limites de détection de l'ordre de $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ a été testé aussi bien en air intérieur qu'extérieur. Il présente l'avantage de posséder un système d'autocalibration automatique basée sur l'emploi de tubes à perméation.

Système d'injection sous flux, de « cellule chromatomembrane » couplés à une détection spectrométrique et fluorométrique (Sritharathikhun et al., 2005) *Méthode nouvellement identifiée*

Le système d'injection sous flux (flow injection analysis, FIA) couplée à une « cellule chromatomembrane » permettant le piégeage du formaldéhyde dans une solution absorbante d'acétylacétone, résulte en un système portable, simple et rapide d'utilisation selon les auteurs et offre des limites de détection de 0,05 et $0,6 \mu\text{g m}^{-3}$ respectivement pour des détections spectrométriques et fluorométriques et une résolution temporelle de 7 minutes.

Analyseur portable basé sur la réaction de Hantzsch (Junkermann et al., 2005)
Méthode nouvellement identifiée

Cet analyseur basé, comme l'aerolaser (paragraphe 2.2.3), sur la réaction de Hantzsch, et fonctionnant sur batterie, présente des limites de détection inférieures à la centaine de ppt mais implique également les mêmes contraintes que celles imposées par l'emploi de l'aerolaser à savoir maintien de l'appareil à température constante, maintien des solutions de réaction au frais....

Toutes ces techniques, plus ou moins faciles à mettre en œuvre et à utiliser, possèdent des seuils de détection faibles, de l'ordre du dixième de microgramme par mètres cubes, adaptés à des mesures en air ambiant et intérieur. Grand nombre d'entre elles ont été développées au sein de laboratoires de recherches qui bien souvent les utilisent pour leurs intérêts propres et n'ont malheureusement pas poursuivi le développement jusqu'aux étapes de « compactage » et/ou « miniaturisation » et commercialisation.

Par ailleurs, pour que ce tour d'horizon des techniques disponibles soit le plus complet possible, il est intéressant de rappeler que le formaldéhyde est l'une des substances les plus utilisées dans l'industrie (pharmaceutiques et cosmétiques, résines synthétiques, fabrication de peintures et colorants, papier, textile, panneaux en laminés...). De ce fait, des techniques adaptées à la détection de ce composé dans des atmosphères fortement chargées (de l'ordre de la centaine de microgramme par mètres cubes) sont disponibles dans le commerce ou mise au point au sein de laboratoires de recherche.

2.3 LES METHODES DE « DEPISTAGE » OU DETECTION

Les méthodes présentées ici sont des méthodes de détection du formaldéhyde dans des atmosphères fortement chargées. Leurs limites de détection sont élevées, de l'ordre de plusieurs dizaines de microgrammes par mètres cubes. Leur utilisation en air intérieur est donc entachée d'une incertitude élevée et elles ne peuvent être considérées que comme des méthodes qualitatives.

2.3.1 LES METHODES COMMERCIALISEES

Le formaldemeter (fabriqué par PPM technology et commercialisé par Equipements scientifiques SA)

Le formaldemeter est un détecteur électrochimique compact ; léger (750 g) et très simple d'utilisation. Présentant un temps de réponse d'une dizaine de secondes et une gamme de linéarité s'étendant de 60 à 12500 $\mu\text{g m}^{-3}$, il convient à la surveillance du formaldéhyde en milieu industriel et semble adapté à une problématique de recherche de source pour des atmosphères intérieures présentant des niveaux anormalement élevés en formaldéhyde. Son étalonnage se réalise aisément à l'aide d'un gel de silice imprégné de formaldéhyde et sa réponse est immédiate. Il présente par ailleurs des interférences avec des alcools (éthanol, propanol...)



Figure 13 : Photographie du Formaldemeter

Le formaldemeter a été testé par le LCSQA-INERIS en 2008 (Rapport LCSQA-INERIS, 2008) et avait présenté des résultats peu satisfaisant même à des niveaux supérieurs à $60 \mu\text{g m}^{-3}$.

Exemple de coût : environ 1000 euros.

Détecteur FP-30 (commercialisé par RKI Instrument, Union City CA) *Méthode nouvellement identifiée*

Basé sur un mode de détection colorimétrique par accumulation du formaldéhyde sur un support et mesure par photométrie, le FP-30 présente une limite de détection faible comparée à celle du formaldemeter, de $6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour un temps de prélèvement plus long, de 30 minutes.

Exemple de coût : environ 1500 euros.



Figure 14 : Photographie du détecteur FP-30

Les tubes détecteurs (commercialisés par Gastec Corporation)

Basés sur une détection colorimétrique et fonctionnant par pompage à l'aide d'une petite pompe manuelle, les tubes Draëger ou Gastec présentent eux aussi des limites de détection élevées, de l'ordre de $60 \mu\text{g m}^{-3}$.

Coût : La boîte de 10 coûte environ 45 euros.



Figure 15 : Photographie de tubes de détection du formaldéhyde Gastec.

Les tubes détecteurs (commercialisés par Komyo Rikagaku Kogyo) *Méthode nouvellement identifiée*

Les tubes Kitagawa formaldéhyde 710 sont basés sur le même principe colorimétrique que les précédents mais présentent des limites de détection plus faible, de l'ordre de la dizaine de microgrammes par mètres cubes pour un prélèvement d'une trentaine d' minutes. Ils ont été utilisés avec succès par Dannemiller et al., 2013 pour mener une étude dans 70 logements habités par des personnes asthmatiques.

Les biocapteurs diffusifs (commercialisé par Draëger)

La photographie ci-contre présente le biocapteur Draëger-Bio-Check F sur lequel le prélèvement du formaldéhyde s'effectue par diffusion pendant deux heures environ sur une couche sensible poreuse. Le formaldéhyde y est converti par réaction enzymatique pour donner une coloration allant du rose au rouge selon la concentration. Cette dernière est donc appréciée par comparaison à un code couleur et donnée pour niveaux en formaldéhyde compris en 60 et $7000 \mu\text{g m}^{-3}$.

Exemple de coût : La boîte de 3 coûte environ 60 euros



Figure 16 : Photographie du biocapteur Draëger-Bio-Check F

2.3.2 LES METHODES EN DEVELOPPEMENT

Des méthodes de détection, basées sur des réponses colorimétrique, des réactions enzymatiques ou chimiques, sont développées pour fournir une évaluation rapide mais peu précise et faiblement sensible des niveaux de formaldéhyde dans l'air. A nouveau, il est important de rappeler que ces méthodes sont des méthodes indicatives, pouvant permettre un diagnostic rapide et pratique mais n'offrent en aucun cas une mesure précise des concentrations en formaldéhyde.

Biodétecteur : réaction enzymatique (Kataky et al., 2002)

Un biodétecteur ampérométrique basé sur la réaction enzymatique du formaldéhyde avec la Formaldéhyde DésHydrogénase (FDH) a été développé par Kataky et al., 2002 à partir d'une électrode de carbone. L'électrode se présente sous la forme d'un film très fin (« screen-printing »). Ce dispositif a été testé uniquement à proximité d'un site industriel et nécessite des mises au point supplémentaires. Les limites de détection n'ont pas été renseignées par les auteurs.

Détecteur colorimétrique (Kawamura et al., 2005)

Un détecteur de petite taille, très maniable (Figure 17, image B) a été développé par Kawamura et al., 2005 à partir de la réaction du formaldéhyde avec l'agent 4-amino hydrazine-5-mercapto- 1.2.4 triazole (AHMT) imprégné sur un filtre en fibre de verre (Figure 17 image A) induisant un changement de couleur mesuré par une photodiode. Cette méthode offre une limite de détection de $50 \mu\text{g m}^{-3}$, concentration élevée pour la surveillance du formaldéhyde en air intérieur.

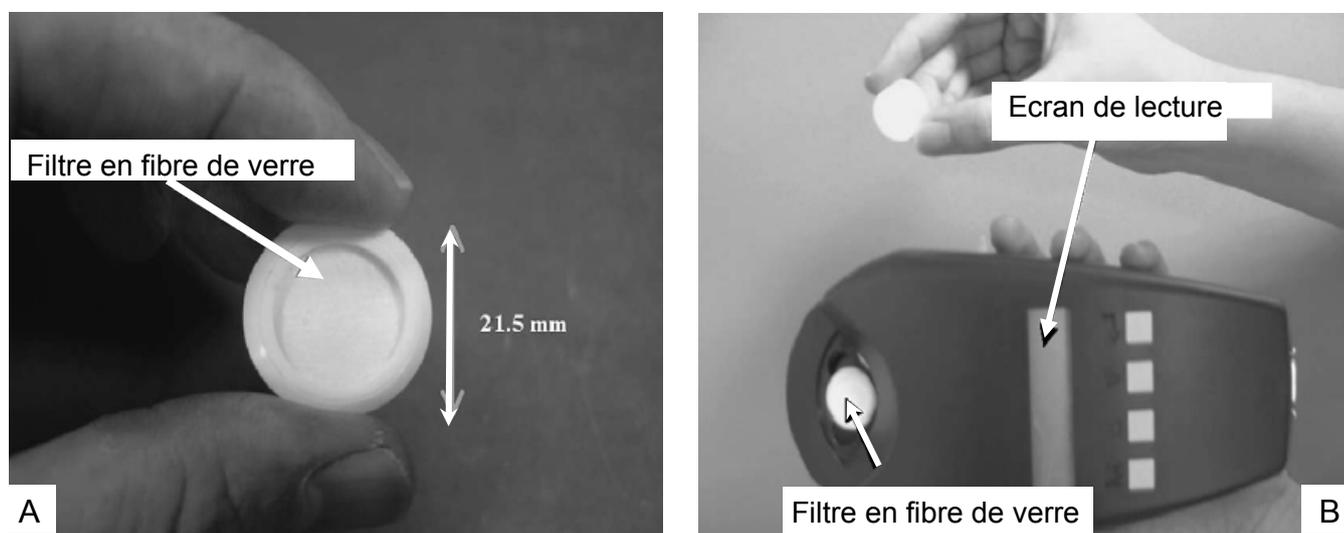


Figure 17 : Photographie du filtre de prélèvement (A) inséré dans l'appareil de mesure (B), d'après Kawamura et al., 2005.

Détecteur colorimétrique poreux (Maruo et al., 2008)

Un autre exemple de détecteur colorimétrique est donné par la mise au point d'une plaque de verre poreuse imprégnée du réactif de Schiff en présence d'acide sulfurique. Cette réaction donne lieu à l'apparition d'une coloration pourpre ou magenta ainsi que le montre la Figure 18, mesurée par absorbance. Bien que la coloration soit faible, il est possible de détecter 10 ppb (soit $12 \mu\text{g m}^{-3}$) en formaldéhyde.

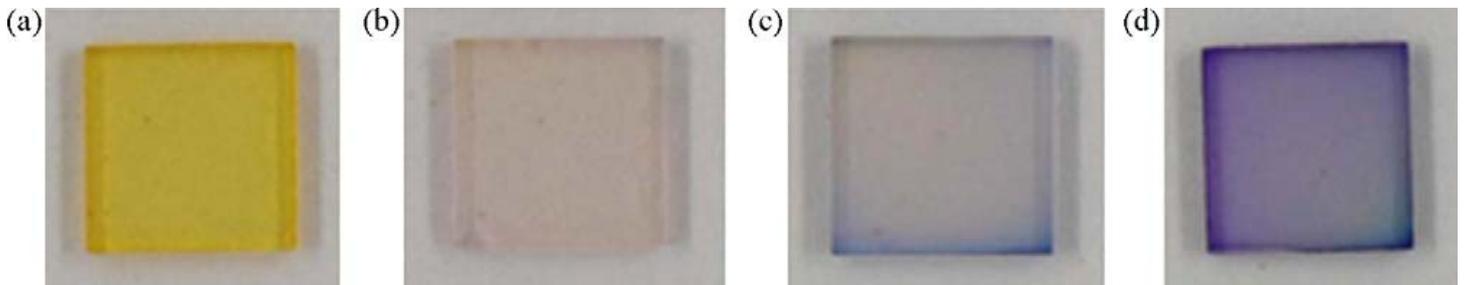


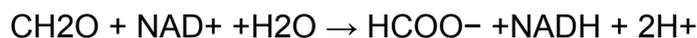
Figure 18 : Photographie des détecteurs avant exposition au formaldéhyde (a) et après exposition à 10 ppb (b), 2.5 ppm (c) et 20 ppm (d) de formaldéhyde.

Détecteur à cataluminescence (Zhou et al., 2006)

La cataluminescence consiste en l'émission d'une onde électromagnétique générée par une réaction d'oxydation catalytique. Le détecteur développé par Zhou et al., 2006 met œuvre l'oxydation du formaldéhyde sur une nanosonde de $\text{V}_2\text{Ti}_4\text{O}_3$. Il offre une limite de détection relativement élevée de $60 \mu\text{g m}^{-3}$.

Biodétecteur conductimétrique (Vianello et al., 2007) *Méthode nouvelle*

Ce détecteur est basé sur le transfert continu du formaldéhyde dans une solution aqueuse, un micro-réacteur contenant une enzyme qui, en présence de NAD^+ (oxidized nicotinamide adenin dinucleotide), catalyse l'oxydation du formaldéhyde en acide formique selon la réaction suivante :



L'acide formique ainsi formé est alors dosé par conductimétrie. Cette méthode permet de mesurer le formaldéhyde dans des gammes de concentration comprises entre 0.05 et 2 ppm.

2.4 TABLEAU DE SYNTHÈSE DES MÉTHODES EXISTANTES POUR LA MESURE DU FORMALDÉHYDE

Le tableau ci-après fait la synthèse de l'ensemble des méthodes présentées précédemment.

La distinction est faite entre les méthodes de quantification et les méthodes de détection ou qualitatives.

Au sein des ces deux familles, sont présentées d'une part les méthodes indirectes et d'autre part les méthodes en continu.

Pour chaque méthode, des informations sur le débit, le temps de prélèvement, le type d'analyse, les limites de détection, les applications (air intérieur ou extérieur, atmosphère de travail, mesure d'exposition, recherche de source ou étude de réactivité...) sont données. La « portabilité » et la praticité pour une application en air intérieur sont également précisées.

Les publications faisant état de l'emploi de ces méthodes ainsi que les sites internet des constructeurs s'ils existent sont mentionnés.

Tableau 1 : Méthodes de prélèvement et d'analyse recensées dans la littérature pour la mesure du formaldéhyde. Com : commercial, Dev : développé en laboratoire. AE : Air Extérieur, AI : Air Intérieur, Qq s : quelques secondes, NR : Non Renseigné

Les méthodes de quantification							
Les méthodes indirectes							
Prélèvement	Support	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Commentaire / Application	Référence / Fournisseur/ lien internet
Tube actif Com ou faits maison	Silice - DNPH	50–1000 mL min ⁻¹ quelques dizaines de min – 8 h	Solvant (Acétonitrile)	HPLC-UV	1 (qq h) µg m ⁻³	Carbonylés C ₁ -C ₆ <i>AE, AI, exposition</i>	Waters®, Supelco® Gilbert et al., 2005 Marchand et al., 2006
Tube passif Com	Silice - DNPH	99 mL min ⁻¹ (Radiello®) 71,9 mL min ⁻¹ (DSD-DNPH®) 48 h-7j	Solvant (Acétonitrile)	HPLC-UV	~1 µg m ⁻³ (4,5 j)	Carbonylés C ₁ -C ₆ <i>AE, AI, exposition</i>	FSM / Supelco Andreini et al., 2000; Bates et al., 2000; Uchiyama et al., 2008...
Tube passif Dev	Silice - DNSH	~ 7,5 mL min ⁻¹ 24 – 48 h	Solvant (Acétonitrile)	HPLC-Fluo	0,5 µg m ⁻³ (24 h)	Carbonylés C ₁ -C ₆ <i>AE, AI, exposition</i>	Zhang et al., 2000
Tube actif Dev	Tenax TA - PFPH	80 mL min ⁻¹ 15 min – 4 h	Solvant (Hexane)	GC/MS	30 µg m ⁻³	Carbonylés C ₁ -C ₁₀ <i>AE, AI, exposition</i>	Li et al., 2009
Tube passif Dev	Polyéthylène poreux - CENT	74 mL min ⁻¹ 8 – 24 h	Solvant (Acétonitrile)	HPLC-UV	1 (8h) - 0,3 (24 h) µg m ⁻³	Formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone <i>AE, AI, exposition</i>	Onishi et al., 2007
Tube actif Com	XAD-2 – 2-MHP	100 mL min ⁻¹ 4 h (V recommandé 24 L)	Solvant (Toluene)	GC/détecteur azote	20 µg m ⁻³	Développée pour la mesure de l'acroléine <i>AE, AI, exposition</i>	OSHA, 1989
Tube actif Dev	Silice - Fluoral P	1000 mL min ⁻¹ /120 min	Solvant (Acétonitrile)	HPLC-Fluo	0,2 µg m ⁻³	Spécifique formaldéhyde / <i>AE, AI, exposition</i>	Pinheiro et al., 2004

Prélèvement	Support	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet
Tube actif Com	Capteur nanoporeux - Fluoral P	Débit NR 1 min – 8 h	Lecture optique directe	UV	~qq µg m ⁻³	Profil'Air ® <i>AI, exposition</i>	Société ETHERA http://www.etheralabs.fr/
Tube passif Com	Capteur nanoporeux - Fluoral P	Débit NR 8 h – 7 j	Lecture optique directe	UV	~qq µg m ⁻³	Profil'Air ® <i>AE, AI, exposition</i>	Société ETHERA http://www.etheralabs.fr/
Tube passif Dev	Fibre SPME - PFBHA	10 min – 8 h	Thermo-desorption	GC/FID	~ 10 µg m ⁻³	<i>AE, AI, exposition</i>	Koziel et al., 2001
Tube actif Dev	Tenax TA - PFBHA	20 mL min ⁻¹ 4 h	Thermo-desorption	GC/MS	~ 5 µg m ⁻³	formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde, glyoxal, methylglyoxal <i>AE, AI, exposition</i>	Sai Hang Ho et al., 2002

Les méthodes en continu

Méthode	Principe	Détection	Résolution temporelle	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet
Spectrométrie Com	DOAS	UV/VIS	Qq s	ng m ⁻³	Encombrant et couteux / <i>peu adapté à l'AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Cardenas et al., 2000
Spectrométrie Com	IRTF	IR	Qq s	ng m ⁻³	Encombrant et couteux, <i>peu adapté à l'AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Hak et al., 2005
Spectrométrie Com	TDLAS	IR	Qq s	ng m ⁻³	Encombrant et couteux, <i>peu adapté à l'AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Sauer et al., 2003
Spectrométrie Com	LIFS	IR	Qq s	ng m ⁻³	Encombrant et couteux, <i>peu adapté à l'AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Brackmann et al., 2003

Méthode	Principe	Détection	Résolution temporelle	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur / lien internet
Spectrométrie de masse Com	PTR-MS	MS	Qq s	Utilisation controversée pour le formaldéhyde	Encombrant et couteux, <i>peu adapté à l'AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Wisthaler et al., 2008
Aerolaser Com	Réaction de Hantsch	Fluo	Qq minutes	0,1 µg m ⁻³	<i>Lourd à mettre en œuvre en AI, labo, réactivité, recherche sources</i>	Bell et al., 2000 GmbH / http://www.aerolaser.de/
Analyseur Dev	Réaction de Hantsch	Fluo	10 minutes	0,1 µg m ⁻³	Autocalibration intégrée <i>AE, AI, réactivité, recherche sources</i>	Eom et al., 2008
Analyseur Dev	Réaction de Hantsch	Fluo	10 minutes	0,6 µg m ⁻³	<i>Adapté à des mesures aéroportées, robuste, Lourd à mettre en œuvre en AI</i>	Junkermann et al., 2005
Interscan Com	Electrochimie		Seconde	Dizaine de µg m ⁻³	Portable, léger / <i>Peu précis mais pratique pour AI, , outil de diagnostique rapide et pratique</i>	Chiappini et al., 2011 Interscan corporation http://www.gasdetection.com/
Analyseur In'Air solution Dev	Dérivatisation	Fluo	Qq minutes	Qq µg m ⁻³	Miniaturisation en cours, commercialisation prévue pour septembre 2013 <i>AE, AI, réactivité, recherche sources</i>	In'Air solution http://www.pole.energivie.eu/fr/inair-solutions-lair-temps
Analyseur IRCELYon Dev	Colorimétrie	UV	~5 minutes	Qq µg m ⁻³	Pas parfaitement sélective, effets mémoire <i>réactivité, recherche sources, nécessité miniaturisation pour application AI</i>	Chiappini et al., 2011, Sassine et al., 2013
Balises Fireflies® Com	Mesure des COV légers en équivalent formaldéhyde	Electrochimie	Qq s	10 µg m ⁻³	Peu encombrant, léger / <i>Outil non spécifique mais adapté à la mise en œuvre aisée de diagnostiques rapides</i>	AZIMUT Monitoring http://www.azimut-monitoring.com/

Méthode	Principe	Détection	Résolution temporelle	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet	
Détecteur portable à diode / Dev	Dérivatisation MBTH	UV	5 minutes	0,1 µg m ⁻³	Interférence acétaldéhyde, Portable <i>AI, réactivité, recherche sources</i>	Toda et al., 2005	
Analyseur Dev	Réaction de Trautz-Schorigin	Chimieluminescence	2 minutes	0,8 µg m ⁻³	Encombrement NR <i>AI, réactivité, recherche sources</i>	Motyka et al., 2006	
Analyseur Dev		Fluo	10 minutes	0,1 µg m ⁻³	Encombrement NR <i>AE, AI, réactivité, recherche sources</i>	Eom et al., 2008	
Analyseur Dev	Injection sous flux,	spectrométrie et fluorométrie	7 minutes	0,6 µg m ⁻³	Portable, léger <i>AE, AI, réactivité, recherche sources</i>	Sritharathikhun et al., 2005	
<u>Les méthodes de détection</u>							
Les méthodes indirectes							
Prélèvement	Support	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet
Tubes Dräger actif Com	Colorimétrie	2 min	NR	NR	60 µg m ⁻³	LQ élevée, de nombreux interférents (acétaldéhyde, styrene, acroleine...) <i>Expo travailleur</i>	http://www.buydraegertubes.com/ds/6733081.pdf
Tubes Dräger passif Com	Biocapteur	2 h	NR	NR	60 µg m ⁻³	LQ élevée, interférences faibles <i>Expo travailleur</i>	http://www.draeger.fr/FR/fr/products/gas_detection/indoor_air/com_bio-check_formaldehyde.jsp
Biodétecteur passif Dev	Ampèrométrie réaction enzymatique avec la FDH	~10 mL min ⁻¹ 120 min	NR	NR	NR	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Katky et al., 2002

Prélèvement	Support	Débit/durée de prélèvement	Extraction	Analyse	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet
Détecteur passif Dev	Colorimétrie Réaction avec la AHMT	3 min	NR	photodiode	50 µg m ⁻³	LQ élevée <i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Kawamura et al., 2005
Détecteur passif Dev	Réactif de Schiff	24 h	NR	Absorbance.	50 µg m ⁻³	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Maruo et al., 2008
Les méthodes en continu							
Méthode	Principe	Détection	Résolution temporelle	Limite de détection	Commentaire / <i>Application</i>	Référence / Fournisseur/ lien internet	
Formaldemeter Com	Electrochimie		Qq s	60 µg m ⁻³	Interférence avec les alcools <i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	http://www.ppm-technology.com/formaldemeter%20htv-m.htm	
FP-30 Com	Colorimétrie	photométrie	30 min	6 µg m ⁻³	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	http://www.rkiinstruments.com/pages/fp30.htm	
Kitagawa 710 Com	Colorimétrie		30 min	10 µg m ⁻³	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Dannemiller et al., 2013 http://www.komyokk.co.jp/pdata/tpdf/710_1.pdf	
Détecteur Dev	Oxydation du formaldéhyde sur une nanosonde de V2Ti4O3	Cataluminescence	Seconde	60 µg m ⁻³	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Zhou et al., 2006	
Biodétecteur Dev	Conductimétrie		Seconde	60 µg m ⁻³	<i>Méthode qualitative, diagnostique rapide</i>	Vianello et al., 2007	

3. PARTIE 2 : LES NIVEAUX EN AIR INTERIEUR

Salthammer et al., 2010 ont réalisé une étude bibliographique portant sur le formaldéhyde, les données toxicologiques existantes, les valeurs de référence en air intérieur, les moyens métrologiques et les niveaux répertoriés dans la littérature.

Cette revue recense ainsi 57 références, de 1987 à 2009, sur l'ensemble du globe, la plus grande majorité des études provenant cependant d'Europe et des Etats-Unis.

Seulement, elle ne précise pas les méthodes de mesure employées, les valeurs maximales et minimales mesurées.

Ce rapport complète cette étude en balayant l'ensemble des travaux réalisés dans des environnements intérieurs aussi bien publics que résidentiels de 2001 à 2012, en précisant le nombre de points de mesure, les moyens métrologiques employés et les principales conclusions des auteurs. Une synthèse est présentée dans le *Tableau 2*.

Il est enfin important de rappeler que ce tour d'horizon des études portant sur les mesures de formaldéhyde en air intérieur se veut aussi exhaustif que possible.

3.1 SYNTHÈSE DES ÉTUDES RECENSEES DANS LA LITTÉRATURE

Tableau 2 : Synthèse des études recensées dans la littérature portant sur la mesure du formaldéhyde en air intérieur.
 NR : non renseigné. Toutes les concentrations notées sont données en $\mu\text{g m}^{-3}$. *Lorsqu'un seul chiffre est donné, il s'agit du nombre de sites

Lieu	Nombre de sites/points de mesure*	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Europe : France								
Supermarché	1	Active (DNPH)	8-16 h	12	10	15	Rapport LCSQA et al., 2007	-
Magasin de meubles	1	Active (DNPH)	8-16 h	50	44	67		-
Centre commercial	1 centre / 2 points de mesure	Active (DNPH)	20-90 min	28	28	28	Marchand et al., 2006	-
Librairie	2	Active (DNPH)	20-90 min	45	31	62		-
Librairie	10	Active (DNPH)	50-100 min	34	7	106	Hanoune et al., 2006	-
Bureau	1	Active (DNPH)	48 h	28			Rapport LCSQA et al., 2008	-
Bureau	1	Passive (Radiello)	48 h	23	NR	NR		-
Maison	4	Active (DNPH)	48h	43	38	51		-
Maison	4	Passive (Radiello)	48h	45	39	58		-
Maisons	567 / 2	Passive (Radiello)	7 jours	20	NR	NR	OQAI, 2006	-

Lieu	Nombre de sites/points de mesure*	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Maison	61 maisons / 3 pièces	Passive (Radiello)	72 h	24	NR	NR	Clarisse et al., 2003	C homogènes dans les trois pièces / influence des matériaux de revêtement des sols
Maison (France)	120	Passive (Radiello)	7 jours	19	8	48	Dassonville et al., 2009	Concentrations maisons individuelles > appartements Concentrations estivales > hivernales Influence de l'emploi de produits ménagers
Ecoles	160	Passive (Radiello)	4,5 jours	16			Michelot et al., 2012; Michelot et al., 2012b	Concentrations estivales > hivernales
Ecoles	108 écoles (401 classes)	Passive (Radiello)	5 jours	19	4	30	Annesi-Maesano et al., 2012	-
Ecoles urbaines	21 écoles (22 classes)	Passive (Radiello)	5 jours	$\sim 30 \mu\text{g m}^{-3}$	NR	NR	Hulin et al., 2011	Concentrations dans les écoles urbaines > rurales
Ecoles rurales				$\sim 20 \mu\text{g m}^{-3}$				

Lieu	Nombre de sites/points de mesure*	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Ecoles	3	Passive (Radiello)	7 jours	19	8	32	Atmo Picardie, 2009	-
Ecoles	2	Passive (Radiello)	4,5 jours	22		32	Air PL, 2009	-
Ecoles	5	Passive (Radiello)	4,5 jours	25	8	72	Air Breihz, 2012	Concentrations estivales > hivernales
Ecoles	16 écoles	Passive (Radiello)	7 jours	38	14	67	OQAI, 2002	-
Ecole	1 salle	Sep Pack	4 h	31	17	57	Rapport LCSQA et al., 2009	Pics de concentration form et acét en cours de journée, Acetaldehyde et formaldéhyde non corrélés
Ecole	1 école / 11 salles	Passive (Radiello)	4,5 jours	18	14	20		
Ecoles maternelles	28	Passive (Radiello)	4,5 jours	24	18	30	Atmo Rhône-Alpes, 2007	Concentrations estivales > hivernales
Crèches	22	Passive (Radiello)	4,5 jours	18	15	22		
Ecoles	24 / 522	Passive (Radiello)	48 h	23	6	122	ASPA, 2005	-
Bureaux	2	Passive (Radiello)	7 jours	57	NR	NR	ASPA, 2007	-

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Europe : Italie								
Maisons	5 urbains, 1 rural	Passive (Radiello)	24-72 h	10	4	53	Andreini et al., 2000	C plus faibles le WE (influence du trafic) / influence de la photochimie
Maisons	59	Passive (Radiello)	24 h	16	0	42	Lovreglio et al., 2009	Concentrations estivales < hivernales Influence de la présence de mobilier neuf
Bibliothèques	4	Actif (ORBO)	4 h	16	5	31	Righi et al., 2002	-
Europe : Finlande								
Exposition	15 personnes			26	9	49	Jurvelin et al., 2001	Exposition < Concentrations bureaux < maison,
Maison	15 maisons			33	7	62		
Bureau	9			12	7	26		

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Maisons	8	Barbottage	NR	19	NR	NR	Järnström et al., 2006	Mesures dans bâtiments neufs, avant occupation. Concentrations supérieurs en été
Maisons	8			26				Mesures dans bâtiments neufs, 6 et 12 mois après occupation, Concentrations supérieurs en été
Bureaux	23	Active (DNPH)	?	11	3	44	Salonen et al., 2009	-
Europe : Danemark								
Maisons	20	Active (DNPH)	30 min	50		110	Gunnarsen et al., 2008	-
Europe : Suède								
Maisons	27	Passive (triethanolamine)	24 h	9	NR	NR	Sakai et al., 2004	-
Maisons	24	Passive	24 h	26	9.9	58	Gustafson et al., 2005	Exposition dans maisons individuelles plus importantes que dans appartement. Les niveaux dans les chambres représentent 90 % de l'exposition
	40	Passive	6 j	35	8.6	120		
Maisons (avec chauffage au bois)	14	Passive	24 h	24	NR	NR	Gustafson et al., 2007	-
Exposition dans maison avec chauffage au bois	14	Passive	24 h	24	NR	NR		

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Maisons (sans chauffage au bois)	10	Passive	24 h	27	NR	NR	Gustafson et al., 2007	-
Exposition dans maison sans chauffage au bois	10	Passive	24 h	26	NR	NR		
Ecoles	180 classes	Active (DNPH)	4 h	3	3	72	Smedje et al., 2001	Lien entre la présence de tissus et de meubles et les concentrations en formaldéhyde
Europe : Turquie								
Ecoles	3	Active (DNPH)	4 h	37	19	55	Sofuoglu et al., 2011	-
Europe : Projet AIRMEX								
Exposition	58 personnes	Passive	7 jours	3	0.4	45	Geiss et al., 2011	Variations saisonnières identifiées pour les aldéhydes totaux: concentrations supérieures en été au nord
Lieux publics	3 ERP, 2 écoles par ville, 10 villes			17	2	50		
Maisons	97 mesures			22	4	57		
Canada								
Maison	59	Sep-Pack	24 h	32	6	27	Gilbert et al., 2005	Influence du taux de renouvellement d'air

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Maison	96	Sep-Pack	24 h	30	10	90	Gilbert et al., 2008	Influence du taux de renouvellement d'air et des moyens de chauffage
Crèches	21	Mesure passive (SKC UMEEx 100)	72 h	23	12	45	St-Jean et al., 2011	Mesure réalisées en hiver, Concentrations en formaldéhyde \Leftrightarrow CO ₂ , HR, VMC
<u>Etats-Unis</u>								
Différents ERP (Supermarché, bureaux, gymnases...)	37	Active (DNPH)	4h	16	1	102	Wu et al., 2011	Concentrations en formaldéhyde plus importantes dans les bureaux et petits magasins
Bureaux	1	Active (DNPH)	5h	15	7	31	Hodgson et al., 2003	-

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
Ecoles	20	Passive	7 jours	22	13	55	Shendell et al., 2004	source majoritaire: ameublement et en particulier les panneaux de particules
Ecoles	200	Active (DNPH)	6-8 h	22	NR	NR	Jenkin et al., 2003	-
Bureaux	23	Active (DNPH)	NR	12	NR	NR	Subramanian et al., 2000	-
Magasins/centres commerciaux	110	Active (DNPH)	7h	20	NR	91	Loh et al., 2006	-
Restaurants	20	Active (DNPH)	1,5h	14	NR	185	Loh et al., 2006	-
<u>Australie</u>								
Maisons	75	Passive (DNPH)	24 h	13	4	38	Lazenby et al., 2012	-
Ecoles	7	Passive (DNPH)	24 h	8	NR	NR	Lazenby et al., 2012	-

Japon								
Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	Moyenne $\mu\text{g m}^{-3}$	Min $\mu\text{g m}^{-3}$	Max $\mu\text{g m}^{-3}$	Référence	Commentaire
ERP	23 sites (818 points de mesure)	Passive	Non précise	18	1	105	Kunugita et al., 2011	-
Chine								
Centres commerciaux	3	Active (DNPH)	3-6h	125	61	246	Weng et al., 2009	-
Supermarchés	2	Active (DNPH)	3-6h	63	53	76		
Magasin de meubles	1	Active (DNPH)	3-6h	165	NR	NR		
Cinéma	3	Active (DNPH)	3-6h	82	65	115		
Gare	2	Active (DNPH)	3-6h	16	12	20		

3.2 COMPARAISON AVEC LES VALEURS DE REFERENCES

L'ensemble des données ainsi recensées ont été comparées aux valeurs repère en air intérieur proposées par le Haut Conseil de Santé Publique HCSP, 2009 pour une exposition long terme :

- $10 \mu\text{g m}^{-3}$ comme valeur cible à atteindre en 10 ans, soit la VGAI de l'Afsset. Toute teneur inférieure ou égale témoigne d'une très bonne qualité d'air vis-à-vis de ce polluant et n'implique aucune action si ce n'est de veiller à ce que cette situation ne se dégrade pas. Un bâtiment caractérisé par de tels niveaux peut être qualifié de catégorie A+ sur une échelle de A à C.
- $30 \mu\text{g m}^{-3}$ comme valeur repère de qualité d'air en dessous de laquelle, en 2009, aucune action corrective spécifique n'est préconisée. Il conviendra de profiter des travaux de rénovation ou de changement d'ameublement pour choisir les matériaux les moins émissifs et ainsi favoriser l'évolution progressive vers l'objectif de $10 \mu\text{g/m}^3$. Ceci implique, pour les industriels, un effort sur la conception de produits et matériaux sans formaldéhyde et un étiquetage informatif. Un bâtiment caractérisé par de tels niveaux peut être qualifié de catégorie A.
- $50 \mu\text{g m}^{-3}$ comme valeur d'information et de recommandations : c'est, en 2009, la valeur maximale admissible pour une exposition de longue durée. Au-delà, il est nécessaire, dans un délai de quelques mois, d'identifier la ou les source(s) principale(s) dans le logement ou l'établissement concerné et de la (les) réduire en engageant les actions appropriées.

Notons qu'aucune valeur pour une exposition court-terme n'a été proposée.

Parmi les données recensées dans cette étude bibliographique, 75 % des concentrations moyennes en formaldéhyde tout milieu et toute localisation confondue (exceptée la Chine qui présente des niveaux de concentration moyens élevés $> 50 \mu\text{g m}^{-3}$), sont comprises entre 0 et $30 \mu\text{g m}^{-3}$, 23 % entre 30 et $50 \mu\text{g m}^{-3}$ et 2 % sont supérieures à $50 \mu\text{g m}^{-3}$.

La figure ci-après représente cette distribution en tenant compte de l'environnement considéré.

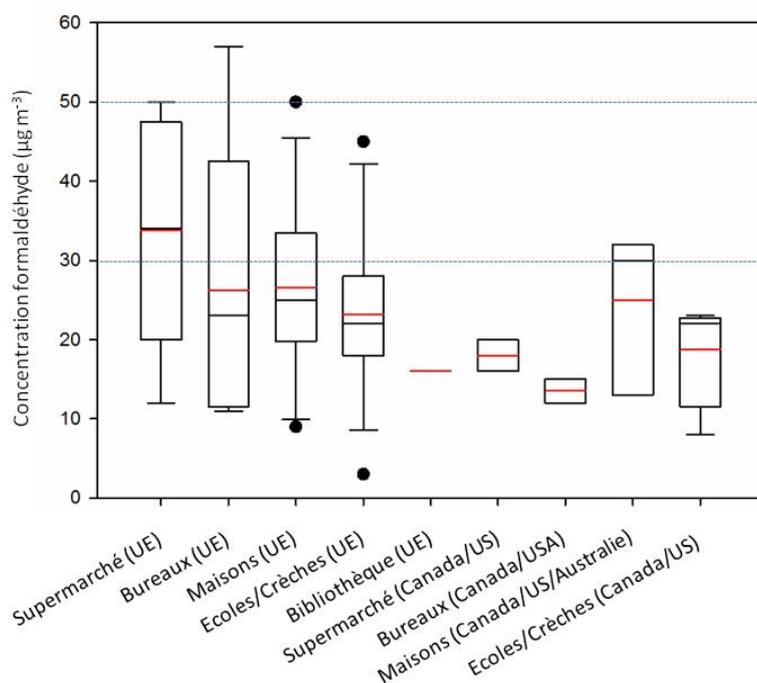


Figure 19 : Concentrations moyennes en formaldéhyde mesurées dans différents ERP des études recensées dans ce rapport.

NB : Le trait noir représente la médiane de l'ensemble des concentrations moyennes et le trait rouge la moyenne de l'ensemble des concentrations moyennes. Les supermarchés comprennent les magasins, centres commerciaux...

Les supermarchés et centres commerciaux en Europe se distinguent des autres Etablissements Recevant du Public (ERP) par des concentrations moyennes supérieures à $30 \mu\text{g m}^{-3}$, tous les autres environnements présentant de concentrations moyennes inférieures à $30 \mu\text{g m}^{-3}$. Il est néanmoins important de noter que seules trois études ont été recensées en Europe dans ce type d'environnement.

Le tableau ci-dessous présente les répartitions des concentrations pour les données européennes uniquement et les différents environnements intérieurs étudiés :

Tableau 3 : Répartition des concentrations en formaldéhyde dans les différents ERP des pays européens

Concentration HCHO $\mu\text{g m}^{-3}$	Supermarchés	Bureaux	Maisons	Ecoles/Crèches
0-30	40%	80%	72%	77%
30-50	60%	0%	28%	23%
50-100	0%	20%	0%	0%
>100	0%	0%	0%	0%

Cette répartition pour les écoles et crèches est similaire à la répartition des données de concentrations mesurées au cours de la campagne pilote menée en 2009 dans les écoles et les crèches françaises (Michelot et al., 2012; Michelot et al., 2012b)

3.3 FACTEURS INFLUENÇANT LES NIVEAUX DE CONCENTRATION EN FORMALDEHYDE

3.3.1 VARIATIONS SAISONNIERES

De nombreuses études recensées ici attestent de concentrations en formaldéhyde plus importantes en été (Järnström et al., 2006; Atmo Rhône-Alpes, 2007; Geiss et al., 2011; Air Breihz, 2012; Michelot et al., 2012; Michelot et al., 2012, Dassonville et al., 2009). Ceci peut s'expliquer d'une part par les températures estivales plus élevées favorisant l'évaporation de ce carbonyle mais également par les phénomènes de photochimie (Andreini et al., 2000). Rappelons en effet que le formaldéhyde est un produit secondaire formé par oxydation des COV émis dans l'atmosphère et en particulier un produit de réaction de l'ozonolyse des terpènes (Winterhalter et al., 2001), fortement présents en air intérieur.

Une seule étude fait état de concentrations plus importantes en hiver (Lovreglio et al., 2009) corrélées par les auteurs avec l'aération des pièces.

3.4 TAUX DE RENOUVELLEMENT D'AIR ET VENTILATION

Effectivement, ces paramètres ont été reliés par plusieurs études aux niveaux de formaldéhyde dans les logements, les sources majoritaires de ce composé étant intérieures (Gilbert et al., 2008; Lovreglio et al., 2009).

3.5 MATERIAUX DE CONSTRUCTION ET PRODUITS DE CONSOMMATION

Le formaldéhyde est en effet un composé dont les sources en air intérieur sont multiples du fait de son utilisation dans l'industrie pour la manufacture de matériaux de construction, de produits d'usage courant présents dans l'habitat tels les mousses isolantes, les laques, colles, vernis, résines, le papier, le bois agglomérés, les produits de consommation...(Clarisse et al., 2003; Lee et al., 2004; Hanoune et al., 2006; Kim et al., 2006; Katsoyiannis et al., 2007).

Ainsi, Lovreglio et al., 2009 attribuent au mobilier neuf les niveaux de concentrations mesurés dans les habitations objet de leur étude, ainsi que Smedje et al., 2001 qui incriminent également les tissus, et Shendell et al., 2004. Clarisse et al., 2003 quant à eux ont démontré l'influence des revêtements de sol, Dassonville et al., 2009 l'influence de l'emploi de produits ménagers.

3.6 LIEUX DE VIE

Les quelques études menées sur l'exposition des personnes ont montré que l'habitat représentait la source principale d'exposition devant le lieu de travail (Jurvelin et al., 2001). Les travaux de Gustafson et al., 2005; Dassonville et al., 2009 ont conclu à des niveaux de concentration en formaldéhyde plus important dans les maisons individuelles que dans les appartements. L'une des hypothèses est la présence de chauffage au bois mais également un grand nombre d'autres facteurs tels les revêtements de mur et de sols, le taux d'humidité relative, l'âge de l'habitat... Gustafson et al., 2005 identifient la chambre comme responsable de 90 % de l'exposition journalière des sujets de l'étude.

4. CONCLUSIONS

L'inventaire des techniques de mesure du formaldéhyde qu'elles soient indirectes par dérivation, en continu ou de détection, est large et découle de l'intérêt grandissant pour la qualité de l'air intérieur, de la mise en place de la surveillance dans les écoles et les crèches et du besoin de se doter de techniques de mesure performantes et adaptées aux problématiques sanitaires liées au formaldéhyde.

En effet, depuis 2008, date à laquelle le LCSQA-INERIS avait réalisé un premier travail bibliographique sur les méthodes existantes, de nouveaux supports de prélèvement ont vu le jour (DSD-DNPH, ETHERA...), de nouveaux instruments ont été commercialisés (AZIMUT), des développements instrumentaux ont abouti (In'Air solution) ou avancé (IRCELYON).

Ainsi, de nombreuses techniques de mesures en continu, indispensables pour rechercher les sources, comprendre les mécanismes d'émission et de formation du formaldéhyde, sont toujours en cours de développement.

Paradoxalement, il n'existe encore à ce jour que très peu de techniques de mesures commerciales disponibles, mettant ainsi en valeur le « challenge » métrologique et analytique que reste la mesure des concentrations en formaldéhyde dans l'air intérieur.

Cette détermination est d'autant plus importante que malgré la réglementation sur les matériaux de construction, la sensibilisation des populations de plus en plus importante sur la qualité de l'air intérieur et l'impact des habitudes de vie et des pratiques dans l'habitat (tabagisme, aération, emploi de produits ménagers...), les niveaux moyens en formaldéhyde dans les lieux de vie et ERP en Europe sont majoritairement compris entre 20 et 30 $\mu\text{g m}^{-3}$ alors que la valeur cible à atteindre en 2019 est de 10 $\mu\text{g m}^{-3}$, et peuvent atteindre ponctuellement des valeurs supérieures à 100 $\mu\text{g m}^{-3}$.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AFSSET and CSTB Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde", Avis de l'AFSSET et rapport du groupe d'experts, Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail, en partenariat avec le Centre scientifique et technique du bâtiment, 83 pages, - <http://www.afsset.fr>, Rubriques/Les activités scientifiques/Les milieux de vie/Air/Air intérieur :valeurs guides:, 2007:
- Air Breizh Qualité de l'air intérieur en milieu scolaire à Rennes 2010 - Disponible sur http://www.airbreizh.asso.fr/uploads/media/QAI_Rennes-Juin09-Janvier10-S.Delaunay_J.Isaac_Quineleu_J.Moulin_R.Doisneau.pdf, 2012:
- Air PL Evaluation de la qualité de l'air intérieur dans deux établissements scolaires nantais - Disponible sur http://www.airpl.org/publications/rapports/evaluation_de_la_qualite_de_l_air_dans_deux_etablissements_scolaires_nantais_septembre_2008_juillet_2009, 2009:
- Amato, P., F. Demeer, A. Melaouhi, S. Fontanella, A.-S. Martin-Biesse, M. Sancelme, P. Laj and A.-M. Delort A fate for organic acids, formaldehyde and methanol in cloud water: their biotransformation by micro-organisms - Atmos. Chem. Phys, 7, 2007: 4159
- Andreini, B. P., R. Baroni, E. Galimberti and G. Sesana Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan - Microchemical Journal, 67, 2000: 11-19
- Andrés-Hernández, M. D., D. Kartal, L. Reichert, J. P. Burrows, J. MeyerArnek, M. Lichtenstern, P. Stock and H. Schlager Peroxy radical observations over West Africa during AMMA 2006: photochemical activity in the outflow of convective systems - Atmos. Chem. Phys, 9, 2009:
- Annesi-Maesano, I., M. Hulin, F. Lavaud, C. Raherison, C. Kopferschmitt, F. de Blay, D. A. Charpin and D. Caillaud Poor air quality in classrooms related to asthma and rhinitis in primary schoolchildren of the French 6 Cities Study - thorax, 67, 2012: 682-688
- ASPA Suivi de la qualité de l'air en atmosphère intérieure dans les locaux de l'école maternelle et élémentaire Les Vergers - Illkirch Graffenstaden - Disponible sur http://www.atmo-alsace.net/medias/produits/Campagne_de_mesure_en_a.pdf, 2007:
- Atmo Picardie Mesure de la qualité de l'air des crèches et écoles d'Amiens Métropole - Disponible sur http://www.atmo-picardie.com/publications/fichiers/88/Synthese_QAI_creches_ecoles.pdf, 2009:
- Atmo Rhône-Alpes Mesure des aldéhydes dans l'air intérieur des écoles maternelles et des crèches de la région Rhône-Alpes - disponible sur www.air-rhonealpes.fr/site/media/telecharger/161385, 2007:
- Bates, M. S., N. Gonzalez-Flesca, R. Sokhi and V. Cocheo Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation - Environmental monitoring and assesment, 65, 2000: 89-97

- Bell, W., N. Davies, K. Blakley, K. Lancaster, P. Quincey and M. Henderson A pilot study of formaldehyde monitoring in ambient air - NPL Report COEM S36, 2000:
- Brackmann, C., J. Nygren, X. Bai, Z. Li, H. Bladh, B. Axelsson, I. Denbratt, L. Koopmans, P.-E. Bengtsson and M. Aldén Laser-induced fluorescence of formaldehyde in combustion using third harmonic Nd:YAG laser excitation - *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59, 2003: 3347-3356
- Cardenas, L. M., D. J. Brassington, B. J. Allan, H. Coe, B. Alicke, U. Platt, K. M. Wilson, J. M. C. Plane and S. A. Penkett Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres - *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 2000: 53-80
- Chiappini, L., R. Dagnelie, M. Sassine, F. Fuvel, S. Fable, T.-H. Tran-Thi and C. George Multi-tool formaldehyde measurement in simulated and real atmospheres for indoor air survey and concentration change monitoring - *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2011: 1-10
- Clarisse, B., A. M. Laurent, N. Seta, Y. Le Moullec, A. El Hasnaoui and I. Momas Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings - *Environmental Research*, 92, 2003: 245-253
- Dannemiller, K. C., J. S. Murphy, S. L. Dixon, K. G. Pennell, E. M. Suuberg, D. E. Jacobs and M. Sandel Formaldehyde concentrations in household air of asthma patients determined using colorimetric detector tubes - *Indoor Air*, 23, 2013: 285-294
- Dassonville, C., C. Demattei, A.-M. Laurent, Y. Le Moullec, N. Seta and I. Momas Assessment and predictor determination of indoor aldehyde levels in Paris newborn babies homes - *Indoor Air* 19, 2009: 314-323
- de Gouw, J. and C. Warneke Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry - *Mass Spectrometry Reviews*, 26, 2007: 223-257
- Eom, I. Y., Q. Li, J. Li and P. K. Dasgupta Robust hybrid analyzer for formaldehyde - *Environ. Sci. Technol.*, 42, 2008: 1221-1226
- Fortner, E. C., J. Zheng, R. Zhang, W. B. Knighton, R. M. Volkamer, P. Sheehy, L. Molina and M. Andre Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9, 2009: 467-481
- Geiss, O., G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B. R. Larsen and D. Kotzias The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data - *Atmospheric Environment*, 45, 2011: 3676-3684
- Geiss, O., G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B. R. Larsen and D. Kotzias The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data - *Atmos. Environ.*, 45, 2011: 3676-3684

- Gilbert, N. L., M. Guay, J. David Miller, S. Judek, C. C. Chan and R. E. Dales Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada - Environmental Research, 99, 2005: 11-17
- Gilbert, N. L., M. Guay, D. Gauvin, R. N. Dietz, C. C. Chan and B. t. LÃ©vesque Air change rate and concentration of formaldehyde in residential indoor air - Atmospheric Environment, 42, 2008: 2424-2428
- Gillett, R. W., H. Kreibich and G. P. Ayers Measurement of Indoor Formaldehyde Concentrations with a Passive Sampler - Environ. Sci. Technol., 34, 2000: 2051-2056
- Gunnarsen, L., A. Logadóttir and L. W. Funch Formaldehyde in newly built dwellings - Indoor Air Conference, Copenhagen, Denmark, Paper ID: 1040, 2008:
- Gustafson, P., L. Barregard, R. Lindahl and G. Sallsten Formaldehyde levels in Sweden: personal exposure, indoor, and outdoor concentrations - J Expo Anal Environ Epidemiol, 15, 2005: 252-260
- Gustafson, P., L. Barregard, B. Strandberg and G. Sallsten The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde - Journal of Environmental Monitoring, 9, 2007: 23-32
- Hak, C., I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordonez, A. S. H. Prevot, W. Junkermann, C. Astorga-Llorens, B. R. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu, B. Galle, J. Kleffmann, J. C. Lorzer, G. O. Braathen and R. Volkamer Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air - Atmospheric Chemistry and Physics, 5, 2005: 2881-2900
- Hanoune, B., T. Lebris, C. Marchand and S. Le Calvé Formaldehyde measurements in libraries: comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DNPH-derivatization method - Atmos. Environ, 40, 2006: 5768-5775
- Hansel, A., A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel and W. Lindinger Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level - Int. J. Mass Spectrom., 149-150, 1995: 609-619
- HCSP Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos: le formaldéhyde - Disponible en ligne http://www.hcsp.fr/explore.cgi/hcspr20091013_airesclosForm.pdf, 2009:
- HCSP and H. C. d. S. Publique Valeurs repères d'aide à la gestion dans l'air des espaces clos: le formaldéhyde - 2009:
- Hodgson, A. T., D. Faulkner, D. P. Sullivan, D. L. DiBartolomeo, M. L. Russell and W. J. Fisk Effect of outside air ventilation rate on volatile organic compound concentrations in a call center - Atmospheric Environment, 37, 2003: 5517-5527

- Hulin, M., I. Annesi-Maesano and D. Caillaud Qualité l'air intérieur dans les écoles et asthme et allergies parmi les écoliers en Auvergne. Différences entre le milieu rural et le milieu urbain - Revue Française d'Allergologie, 51, 2011: 419-424
- Huynh, C.-K. and T. Vu-Duc Intermethod comparisons of active sampling procedures and analysis of aldehydes at environmental levels - Analytical and Bioanalytical Chemistry, 372, 2002: 654-657
- IARC Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldehyde (50-00-0) - The IARC monographs series, 88, 2004:
- Järnström, H., K. Saarela, P. Kalliokoski and A. L. Pasanen Reference values for indoor air pollutant concentrations in new, residential buildings in Finland - Atmospheric Environment, 40, 2006: 7178-7191
- Jenkin, P. L., T. Phillips and J. Waldman Report to the California Legislature ENVIRONMENTAL HEALTH CONDITIONS IN CALIFORNIA'S PORTABLE CLASSROOMS
- Disponible sur <http://www.arb.ca.gov/research/indoor/pcs/pcs.htm>, 2003:
- Junkermann, W. and J. M. Burger A New Portable Instrument for Continuous Measurement of Formaldehyde in Ambient Air
- Journal of atmospheric and oceanic technology 23, 2005: 38-45
- Jurvelin, J., M. Vartiainen, M. Jantunen and P. Pasanen Personal Exposure Levels and Microenvironmental Concentrations of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Helsinki Metropolitan Area, Finland - Journal of the Air & Waste Management Association, 51, 2001: 17-24
- Karl, T. G., T. J. Christian, R. J. Yokelson, P. Artaxo, W. M. Hao and A. Guenther The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning - Atmospheric Chemistry and Physics, 7, 2007: 5883-5897
- Kataky, R., M. R. Bryce, L. Goldenberg, S. Hayes and A. Nowak A biosensor for monitoring formaldehyde using a new lipophilic tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane salt and a polyurethane membrane - Talanta, 56, 2002: 451-458
- Katsoyiannis, A., P. Leva and D. Kotzias VOC and carbonyl emissions from carpets: A comparative study using four types of environmental chambers - Journal of Hazardous Materials, In Press, Corrected Proof, 2007:
- Kawamura, K., K. Kerman, M. Fujihara, N. Nagatani, T. Hashiba and E. Tamiya Development of a novel hand-held formaldehyde gas sensor for the rapid detection of sick building syndrome - Sensors and Actuators B: Chemical, 105, 2005: 495-501
- Kim, S., J.-A. Kim, H.-J. Kim and S. Do Kim Determination of formaldehyde and TVOC emission factor from wood-based composites by small chamber method - Polymer Testing, 25, 2006: 605-614

- Koziel, J. A., J. Noah and J. Pawliszyn Field sampling and determination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatisation - *Environ. Sci. Technol.*, 35, 2001: 1481-1486
- Kunugita, N., K. Arashidani and T. Katoh (2011). Investigation of air pollution in large public buildings in Japan and of employees' personal exposure levels, Abdul-Wahab, S.A.
- Lazenby, V., A. Hinwood, A. Callan and P. Franklin Formaldehyde personal exposure measurements and time weighted exposure estimates in children - *Chemosphere*, 88, 2012: 966-973
- Lee, S.-C. and B. Wang Characteristics of emissions of air pollutants from burning of incense in a large environmental chamber - *Atmospheric Environment*, 38, 2004: 941-951
- Li, J., Y. L. Feng, C. J. Xie, J. Huang, J. Z. Yu, J. L. Feng, G. Y. Sheng, J. M. Fu and M. H. Wua Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry - *Analytica Chimica Acta*, 635, 2009: 84-93
- Loh, M. M., E. A. Houseman, G. M. Gray, J. I. Levy, J. D. Spengler and D. H. Bennett Measured concentrations of VOCs in several non-residential microenvironments in the United States - *Environmental Science & Technology*, 40, 2006: 6903-6911
- Lovreglio, P., A. Carrus, S. Iavicoli, I. Drago, B. Persechino and L. Soleo Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk - *J. Environ. Monitor.*, 11, 2009: 955-961
- Lovreglio, P., A. Carrus, S. Iavicoli, I. Drago, B. Persechino and L. Soleo Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk - *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 2009: 955-961
- Marchand, C., B. Bulliot, S. Le Calvé and P. Mirabel Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France) - *Atmospheric Environment*, 40, 2006: 1336-1345
- Maruo, Y. Y., J. Nakamura, M. Uchiyama, M. Higuchi and K. Izumi Development of formaldehyde sensing element using porous glass impregnated with Schiff's reagent - *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129, 2008: 544-550
- Michelot, N., C. Mandin, O. Ramalho, J. Ribéron, C. Marchand, L. Malherbe, M. Ramel, M. B. Personnaz, V. Delmas, S. Urban and M. Carrega Campagne pilote de surveillance de la qualité de l'air dans les écoles et crèches en France: Résultats de la première phase - *Pollution atmosphérique* 211, 2012: 267-279
- Michelot, N., C. Marchand, O. Ramalho, V. Delmas and M. Carrega Monitoring indoor air quality in French schools and day-care centres. Results from the first phase of a pilot survey. - *Healthy Buildings conference proceedings*, July 2012, Brisbane, Australia, 2012:
- Motyka, K., P. Mikuska and Z. Vecera Continuous chemiluminescence determination of formaldehyde in air based on Trautz-Schorigin reaction - *Analytica Chimica Acta*, 562, 2006: 236-244

- Note de synthèse LCSQA Mesure du formaldéhyde, synthèse des travaux 2010 - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/mesure-formaldehyde-synthese-travaux-2010>, 2010:
- Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français - Available: [http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite air interieur oqai 2006.pdf](http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite%20air%20interieur%20oqai%202006.pdf), 2006:
- Onishi, M., Y. Sekine, K. Sugihara, K. Kitasaka and H. Shimajiri A passive sampler for the determination of carbonyl compounds in indoor air employing O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine as reactive adsorbant - Journal of Health Science, 53, 2007: 413-422
- OQAI Rapport exécutif des résultats de l'étude pilote à la définition de la campagne nationale dans les logements - 2002:
- OQAI Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français - Available: [http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite air interieur oqai 2006.pdf](http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite%20air%20interieur%20oqai%202006.pdf), 2006:
- OSHA Acroleine and/or formaldéhyde - Available on: <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>, 1989:
- Perraud, V. (2007). Mise au point d'un analyseur automatique pour la mesure des composés carbonyles dans l'air. Marseille, Université de Provence.
- Pinheiro, H. L. C., M. V. de Andrade, P. A. de Paula Pereira and J. B. de Andrade Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P - Microchemical Journal Analytical Chemistry in Brazil. Part 2., 78, 2004: 15-20
- Rapport LCSQA-INERIS Mesure du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/action/2008/air-interieur/mesure-formaldehyde>, 2008:
- Rapport LCSQA-INERIS Bilan/veille sur la qualité de l'air intérieur à un niveau national et international : travaux récents et nouveaux instruments disponibles - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2009/ineris/bilanveille-qualite-air-interieur-niveau-national-international-travaux-recents->, 2009:
- Rapport LCSQA Mesure du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2010/ineris/mesure-formaldehyde-synthese-travaux-2010>, 2010:
- Rapport LCSQA and L. Chiappini Mesure du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/action/2008/air-interieur/mesure-formaldehyde>, 2008:
- Rapport LCSQA and L. Chiappini Comparaison de différentes méthodes de prélèvement des aldéhydes en présence d'ozone, en atmosphères réelle et simulée - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/ineris/mesure-formaldehyde>, 2007:
- Rapport LCSQA, S Fable, C marchand and L. Chiappini Mesure du formaldéhyde - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/action/2009/missions-diverses/mesure-formaldhehyde>, 2009:

- Righi, E., G. Aggazzotti, G. Fantuzzi, V. Ciccarese and G. Predieri Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy) - *Science of The Total Environment*, 286, 2002: 41-50
- Sai Hang Ho, S. and J. Z. Yu Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption - *Anal. Chem.*, 74, 2002: 1232-1240
- Sakai, K., D. Norbäck, Y. Mi, E. Shibata, M. Kamijima, T. Yamada and Y. Takeuchi A comparison of indoor air pollutants in Japan and Sweden: formaldehyde, nitrogen dioxide, and chlorinated volatile organic compounds - *Environmental Research*, 94, 2004: 75-85
- Salonen, H. J., A.-L. Pasanen, S. K. Lappalainen, H. M. Riuttala, T. M. Tuomi, P. O. Pasanen, B. C. Bäck and K. E. Reijula Airborne Concentrations of Volatile Organic Compounds, Formaldehyde and Ammonia in Finnish Office Buildings with Suspected Indoor Air Problems - *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 6, 2009: 200-209
- Salthammer, T., S. Mentese and R. Marutzky Formaldehyde in the indoor environment - *Chemical Review*, 110, 2010: 2536-2572
- Sassine, M. Développement d'un système autonome pour l'analyse en temps réel des aldéhydes - *Présentation Région Rhone Alpes*, 2007:
- Sassine, M., B. Picquet-Varrault, E. Perraudin, E. Chiappini, J. F. Doussin and C. George A new device for formaldehyde and total aldehydes real-time monitoring - *Environmental Science and Pollution Research*, in press, 2013:
- Sassine, M., B. Picquet-Varrault, E. Perraudin, L. Chiappini, J. F. Doussin and C. George A new device for formaldehyde and total aldehydes real time monitoring - *Environmental Science and Pollution Research*, In press, 2013:
- Sauer, C. G., J. T. Pisano and D. R. Fitz Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California - *Atmospheric Environment*, 37, 2003: 1583-1591
- Shendell, D. G., A. M. Winer, T. H. Stock, L. Zhang, J. Zhang, S. Maberti and S. T. Colome Air concentrations of VOCs in portable and traditional classrooms: Results of a pilot study in Los Angeles County - *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 14, 2004: 44-59
- Smedje, G. and D. Norbäck Irritants and Allergens at School in Relation to Furnishings and Cleaning - *Indoor Air* 11, 2001: 127-133
- Sofuoglu, S. C., G. Aslan, F. Inal and A. Sofuoglu An assessment of indoor air concentrations and health risks of volatile organic compounds in three primary schools - *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 214, 2011: 36-46
- Sritharathikhun, P., M. Oshima and S. Motomizu On-line collection/concentration of trace amounts of formaldehyde in air with chromatomembrane cell and its sensitive determination by flow injection technique coupled with spectrophotometric and fluorometric detection - *Talanta*, 67, 2005: 1014-1022

- St-Jean, M., A. St-Amand, N. L. Gilbert, J. C. Soto, M. Guay, K. Davis and T. W. Gyorkos Indoor air quality in Montréal area day-care centres, Canada - *Environmental Research*, 118, 2011: 1-7
- Subramanian, P., G. M. Breuer and S. J. Reynolds Low Molecular Weight Carbonyls in Large Midwestern Office Buildings - *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 76, 2000: 215-239
- Toda, K., K.-I. Yoshioka, K. Mori and S. Hirata Portable system for near-real time measurement of gaseous formaldehyde by means of parallel scrubber stopped-flow absorptiometry - *Analytica Chimica Acta*, 531, 2005: 41-49
- Uchiyama, S., S. Aoyagi and M. Ando Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air - *Atmospheric Environment*, 38, 2004: 6319-6326
- Uchiyama, S. and Y. Otsubo Simultaneous determination of ozone and carbonyls using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge - *Anal. Chem.*, in press, 2008:
- Vianello, F., R. Boscolo-Chio, S. Signorini and A. Rigo On-line detection of atmospheric formaldehyde by a conductometric biosensor - *Biosensors and Bioelectronics*, 22, 2007: 920-925
- Weng, M., L. Zhu, K. Yang and S. Chen Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China - *Journal of Hazardous Materials*, 164, 2009: 700-706
- Winterhalter, R., B. R. Larsen, N. R. Jensen, J. Hjorth, R. Van Dingenen, B. Bonn, A. Römpp, G. K. Moortgat, M. Martin-Reviejo and K. Wirtz Origin and formation of secondary organic aerosols - 2001:
- Wisthaler, A., E. C. Apel, J. Bossmeyer, A. Hansel, W. Junkermann, R. Koppmann, R. Meier, K. Müller, S. J. Solomon, R. Steinbrecher, R. Tillmann and T. Brauers Technical Note: Intercomparison of formaldehyde measurements at the atmosphere simulation chamber SAPHIR - *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8, 2008: 2189-2200
- Wu, X. M., M. G. Apte, R. Maddalena and D. H. Bennett Volatile Organic Compounds in Small- and Medium-Sized Commercial Buildings in California - *Environmental Science & Technology*, 45, 2011: 9075-9083
- Zhang, J., L. Zhang, Z. Fan and V. Ilacqua Development of the Personal Aldehydes and Ketones Sampler Based upon DNSH Derivatization on Solid Sorbent - *Environmental Science & Technology*, 34, 2000: 2601-2607
- Zhou, K., N. Zhang and X. Zhang On-line monitoring of formaldehyde in air by cataluminescence-based gas sensor - *Sensors and Actuators B: Chemical*, 119, 2006: 392-397