Thèse

Présentée par

Alodie Blondel

Pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université des Sciences et Technologie de Lille

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Identification des sources intérieures de composés organiques volatils et estimation de leur contribution aux teneurs observées dans les logements français

Soutenue le 14 Décembre 2010

Composition du jury

M. Denis Petitprez	Président
Mme. Valérie Desauziers	Rapporteur
M. Stéphane Le Calvé	Rapporteur
M. François Maupetit	Examinateur
M. Michel Clément	Examinateur
M. Hervé Plaisance	Directeur de thèse

Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France
Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex, France.

L'homme de science qui, dans son rôle d'orateur, d'auteur, de professeur, dit sciemment des choses fausses, qui accorde sciemment son appui à des mensonges et à des falsifications, non seulement agit contre les lois organiques fondamentales, mais, quoi qu'il semble sur le moment, il ne sert par ailleurs nullement son peuple, il lui cause au contraire un dommage grave, il corrompt l'air et la terre, le manger et le boire, il empoisonne sa pensée et sa justice et il vient en aide à toutes les puissances malignes et hostiles qui menacent de le détruire.

Herman Hess
Le jeu des perles de verre (1943)

Remerciements

Je voudrais remercier en premier lieu Mr Jean Claude Galloo, directeur du laboratoire Chimie et Environnement, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe.

Je voudrais remercier ensuite Hervé Plaisance, mon directeur et encadrant de thèse, qui m'a aidé et guidé pendant ces trois années.

Je souhaiterai ensuite remercier Valérie Desauziers et Stéphane Le Calvé pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Mrs Denis Petitprez, François Maupetit et Michel Clément pour avoir été examinateurs de ce travail.

Je tiens à remercier également l'ensemble du personnel du laboratoire et plus particulièrement Thierry, Isabelle et Daniel qui ont toujours été là pour m'aider.

Merci à tous les thésards et post-doc du département pour les moments de détente et les coups de main, notamment pour le transport de mon matériel sur le terrain. Je rajouterai une mention spéciale pour Anaïs, avec qui j'ai partagé mon bureau au cours de ces trois années, courage ma belle, on les aura !...

Un grand merci à Fred et à Nicolas, vous avez eu la patience de m'écouter et de m'aider et vos conseils m'ont beaucoup apporté. J'espère être en mesure de faire de même avec les prochains thésards que j'aurais la chance de côtoyer.

Et enfin, merci à ma famille et à tous mes amis, qui même si ils ne comprenaient pas bien ce que je faisais, m'ont toujours soutenu. Je ne souhaite pas m'étendre sur le sujet, mais vous savez que ça n'a pas forcément été facile et votre présence m'a beaucoup aidé. Je veux juste remercier particulièrement Gé et Jess, merci les filles et heureusement que le téléphone existe.

Voilà, cette fois c'est fini. Merci à tous et maintenant en route pour de nouvelles aventures….

Introduction 15

Chapitre 1: Contexte 17

I L'air intérieur 17
I.1. Les différents contaminants de l'air intérieur 17
I.1.1 Les polluants radioactifs 18
I.1.2 Les polluants biologiques 19
I.1.3 Les polluants particulaires 19
I.1.4 Les polluants chimiques 20
I.2. L'air intérieur et ses effets sur la santé 23
I.2.1 Les allergies et l'asthme 23
I.2.2 Le syndrome des bâtiments malsains 24
I.2.3 La sensibilité chimique multiple 24
I.2.4 Préventions 24
II Les composés organiques volatils (COV) 25
II.1. Les concentrations des COV en air intérieur 25
II.2. Origines et devenir des COV en air intérieur 26
II.2.1 Contribution de l'air extérieur 27
II.2.2 Les sources intérieures 27
II.2.3 Principe des dynamiques d'émission 29
II.2.4 Les puits de COV 30
III Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en environnement intérieur 31
III.1. Les concentrations 32
III.2. Les sources intérieures et les taux d'émission 33
IV Les techniques de mesure des COV dans l'air 34
IV.1. Les analyseurs automatiques 35
IV.2. Les échantillonneurs actifs 35
IV.3. Les canisters 36
IV.4. Les échantillonneurs passifs 37
IV.4.1 La microextraction sur phase solide (SPME) 37
IV.4.2 Les tubes à diffusion 38
IV.4.3 Les badges 39
IV.4.4 L'échantillonneur à symétrie radiale 39
IV.4.5 Théorie du prélèvement par diffusion 40
(1) La diffusion dans un tube axial et radial..... 40
(2) La diffusion dans le cas de la fibre SPME 43
V Les techniques de mesure des taux d'émission 43
V.1. Méthodes dynamiques par prélèvements actifs 44
V.1.1 Chambre d'essai d'émission 44
V.1.2 Cellule d'émission FLEC 45
V.2. Méthodes statiques par prélèvement passif 46
V.2.1 Couplage FLEC-SPME 46
V.2.2 Emission cell for simultaneous multi-sampling (ECSMS) 47
V.2.3 Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) 48
V.2.4 Passive Flux Sampler (PFS) 49
VI Contrôle des émissions de matériaux 50
VI.1. Etiquetage des émissions de matériaux de construction 50

VI.2. Protocole de mesure de l'AFSSET des émissions de COV par les produits de construction 51
VII Objectifs de cette thèse 54

Chapitre 2: Analyse des données de la campagne Habit'Air 56
I Contexte 56
II Matériels et méthodes 57
II.1. Prélèvements et analyse 57
II.2. La classification ascendante hiérarchique (CAH) 59
II.3. Analyse des questionnaires sur les logements et les habitudes de vie des occupants 61
II.4. Recherche des espèces émises par des produits à usage domestique en chambre d'essai d'émission 62
III Résultats 63
III.1. Nature des composés identifiés dans les logements 63
III.2. Comparaison avec des mesures réalisées dans l'air extérieur d'une zone urbanisée industrielle 67
III.3. Formation de groupes homogènes de profils chimiques à l'aide de la CAH et recherche de sources potentielles d'émission 69
III.3.1 Etude du dendrogramme 69
III.3.2 Groupe 1 71
III.3.3 Groupe 2 71
III.3.4 Groupe 3 72
III.3.5 Groupe 4 73
III.3.6 Groupe 5 74
III.3.7 Groupe 6 74
III.4. Recherche de relations entre les profils chimiques de chaque groupe et les caractéristiques des logements et les pratiques des occupants déduites des questionnaires 75
III.5. Recherche de relations entre les profils chimiques des logements et les espèces émises par des produits à usage domestique testés en chambre d'essai d'émission 78
IV Conclusion 81

Chapitre 3: Développement d'un échantillonneur passif pour la mesure des taux d'émission de matériaux 82
I Matériels et méthodes 83
I.1. Préleveur passif à flux et méthode d'analyse 83
I.2. Méthode en chambre d'essai d'émission 85
II Théorie de la détermination du taux d'émission à l'aide de l'échantillonneur passif 87
III Résultats 90
III.1. Taux de recouvrement analytique 90
III.2. Choix de la hauteur de prélèvement 90
III.3. Etablissement des droites d'étalonnage de l'échantillonneur passif pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde 94

III.3.1 Limites de la comparaison entre les deux méthodes de mesure des taux d'émission 96
III.4. Performances du capteur 98
III.4.1 Valeurs des blancs et limites de détection 98
III.4.2 Répétabilité 98
III.5. Autres paramètres d'évaluation concernant la mesure du formaldéhyde à l'aide du capteur passif 102
III.5.1 Conservation des préleveurs avant et après l'échantillonnage 102
III.5.2 Influence de la durée d'exposition 103
III.5.3 Influence de la température 104
IV Conclusion 104

Chapitre 4: Estimation de la constante d'élimination du formaldéhyde (k) en air intérieur 106
I Introduction 106
II Protocole expérimental 106
III Résultats et discussion 108
IV Conclusion 111

Chapitre 5: Utilisation de l'échantillonneur passif dans des chambres de trois résidences étudiantes 112
I Description des environnements intérieurs étudiés 112
II Matériel et méthodes 114
II.1. Mesure des taux d'émission 114
II.2. Mesure des concentrations intérieures, extérieures et du couloir 114
II.3. Calcul de la concentration intérieure à l'aide d'un modèle d'équilibre des masses 115
II.4. Mesure du taux de renouvellement d'air et évaluation des flux d'air entrant dans la pièce 116
III Résultats et discussion 118
III.1. Température, taux de renouvellement d'air et humidité relative 118
III.2. Concentrations mesurées dans les chambres, à l'extérieur et dans le couloir 119
III.3. Influence des différents paramètres environnementaux sur la concentration intérieure 120
III.4. Taux d'émission mesurés dans les chambres 122
III.4.1 Taux d'émission 122
III.4.2 Influence de la température sur les taux d'émission 123
III.5. Comparaison entre les concentrations calculées par modélisation et les concentrations mesurées 124
III.6. Contributions des différentes sources à la concentration intérieure en formaldéhyde 125
III.7. Recommandations pour l'amélioration de la qualité de l'air des résidences. 126
IV Conclusion 127

Conclusion 130

Références bibliographiques 134

Liste des publications et communications relatives à ce travail ... 146

ANNEXE 1 : Liste des 96 composés ayant un pourcentage d'identification supérieur à 10 % dans les logements échantillonnés. CXLVIII

ANNEXE 2 : Distance du Khi² et ratio de pourcentage des variables descriptives du logement entre les différents groupes de logements CXLIX

ANNEXE 3 : Préparation de la solution de DNPH selon la méthode de Zhou et Mopper (1990) I

ANNEXE 4: Article 1 II

ANNEXE 5: Article 2 IX

RESUME XVII
ABSTRACT XVII

Table des figures

Figure 1-1 : Les polluants dans les logements français (Source : Cité des sciences, site web : http://www.cite-sciences.fr) 18
Figure 1-2 : Diagramme des processus cinétiques impliqués dans le transfert de masse des COV à la surface d'un matériau (Selon : Sparks et al., 1996) 29
Figure 1-3 : Formule du formaldéhyde (gauche) et de l'acétaldéhyde (droite). 31
Figure 1-4 : Hydrolyse de la résine urée-formol et génération de formaldéhyde (Source : Morrison, 2009) 33
Figure 1-5 : Schéma de principe du canister. (Source : Atmo-franche-comté, site web). 36
Figure 1-6 : Dispositif SPME (Source : Sigma-Aldrich, site web). 37
Figure 1-7: Tube Perkin Elmer (1 : grille de diffusion en acier, 2 : capsule de diffusion, 3 : grille de maintien, 4 : adsorbant, 5 : ressort de maintien, 6 : corps du tube, 7 : écrou Swagelock, 8 : parcours de diffusion). 38
Figure 1-8 : Photographie de deux badges. 39
Figure 1-9 : Tube Radiello®, Schéma (gauche), photographie présentant le corps diffusif et le support (droite) 40
Figure 1-10 : Schéma de principe de la diffusion à travers un tube axial. 42
Figure 1-11 : Schéma de principe de la diffusion à travers un tube radial. 42
Figure 1-12 : Evolution de la quantité de composé adsorbée m en fonction du temps et de la concentration (cas d'une fibre SPME). 43
Figure 1-13 : Chambres d'essai d'émission cylindrique utilisées à l'école des Mines. 44
Figure 1-14 : Cellule FLEC. 46
Figure 1-15 : Principe de l'utilisation de la microextraction sur phase solide couplée à une cellule d'émission (extrait de : Nicolle et al., 2008a) 47
Figure 1-16 : Schéma du préleveur multi-composés (Source : Yamashita et al., 2010). 47
Figure 1-17 : Détecteur colorimétrique pour la mesure du formaldéhyde : (a) photographie et (b) schéma (Source : Shinohara et al., 2008). 48
Figure 1-18 : Echantillonneur passif pour la mesure des taux d'émission de formaldéhyde (Source : Shinohara et al., 2007). 49
Figure 1-19 : Réaction des composés carbonylés avec la 2,4-DNPH. 50
Figure 1-20 : Schéma de principe du protocole AFSSET pour la qualification des émissions de composés organiques volatils par les matériaux de construction et de produits de décoration (source : AFSSET, 2009) 53
Figure 2-1 : Chromatogrammes de prélèvements passifs réalisés dans deux logements de la campagne Habit'Air ; a : 37 composés identifiés, b : 53 composés identifiés. 58
Figure 2-2 : Agglomération progressive de cinq points. 60
Figure 2-3 : Dendrogramme ou arbre de classification 60
Figure 2-4 : Pourcentage en nombre de composés par famille identifiés dans les logements investigués. 65
Figure 2-5 : Pourcentage de présence de chaque famille de composés par rapport à la totalité des composés identifiés. a : Air intérieur b : Air extérieur du Dunkerquois (Roukos et al., 2009) 68
Figure 2-6 : Dendrogramme obtenu à partir des profils chimiques des logements. 69
Figure 3-1 : Photographie du préleveur passif. 83
Figure 3-2 : Chromatogramme HPLC d'un prélèvement passif sur un matériau, 6 heures d'exposition. Formaldéhyde : 1,31 µg et acétaldéhyde : 0,60 µg échantillonnés par le capteur passif 84
Figure 3-3 : Schéma du dispositif expérimental, chambre d'essai d'émission. 86
Figure 3-4 : Représentation schématique des transferts de masse dans l'air ambiant et dans le préleveur passif. C_a est la concentration en composé dans l'air intérieur, C_s est la concentration en aldéhyde dans l'air à la surface du matériau, C_m est la concentration en composé dans le matériau et C_{ab} est la concentration de composé dans l'air à la surface du média de piégeage, L est l'épaisseur de

la couche limite de diffusion, l est l'épaisseur de la couche d'air dans le préleveur et l_{lim} est la hauteur minimum pour laquelle l'émission du matériau n'est pas modifiée par la présence du préleveur. 89
Figure 3-5 : Photos des différents matériaux utilisés pour le choix de la hauteur de prélèvement. De gauche à droite : médium, aggloméré, OSB (Oriented Standard Board) et enduit de rebouchage. 91
Figure 3-6 : Masse de formaldéhyde collectée par heure en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion pour 4 matériaux analysés différents et une durée de prélèvement de 6 heures. 92
Figure 3-7 : Masse d'acétaldéhyde collectée par l'échantillonneur en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion, taux d'émission : 58 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ (pour 6 heures de prélèvement). 93
Figure 3-8 : Droite d'étalonnage du capteur passif pour le formaldéhyde. Masse collectée par le préleveur en fonction du taux d'émission de différents matériaux mesurés en chambre d'exposition 95
Figure 3-9 : Droite d'étalonnage du préleveur passif pour l'acétaldéhyde. Masse collectée par le préleveur en fonction du taux d'émission mesuré en chambre d'essai d'émission. 96
Figure 3-10 : Masse en formaldéhyde échantillonné en fonction du taux d'émission mesuré en chambre d'essai d'émission sur deux matériaux différents. Tests réalisés juste après l'achat du matériau et après un temps de stockage. 97
Figure 3-11 : Coefficient de variation des mesures de formaldéhyde en fonction du taux d'émission mesuré. 99
Figure 3-12 : Coefficient de variation des mesures d'acétaldéhyde en fonction du taux d'émission mesuré. 100
Figure 3-13 : Taux d'émission ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) de l'acétaldéhyde mesurés consécutivement lors de deux séries de mesures passives effectuées sur les mêmes emplacements. 101
Figure 3-14 : Taux d'émission ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) du formaldéhyde mesurés deux fois, simultanément, sur le même matériau dans un environnement réel. 102
Figure 4-1 : Décroissance des concentrations en formaldéhyde en fonction du temps lors des essais dans les chambres. Le début de la phase d'injection est réalisée à t=0 min. 108
Figure 4-2 : Evolution du logarithme du ratio de la concentration sur la concentration maximale pour les deux composés (CO_2 et formaldéhyde) après la phase d'injection. 109
Figure 5-1 : Chambre de chacune des résidence 113
Figure 5-2 : Schéma d'une chambre échantillonnée et localisation des points de mesure. 114
Figure 5-3 : Concentrations de formaldéhyde intérieures, extérieures et dans le couloir en $\mu g.m^{-3}$ dans chacune des trois résidences. 120
Figure 5-4 : Concentration intérieure en formaldéhyde en $\mu g.m^{-3}$ en fonction de la température en °C. 122
Figure 5-5 : Taux d'émission total du formaldéhyde en $\mu g.h^{-1}$ en fonction de la température en °C. 124
Figure 5-6 : Concentration intérieure calculée à l'aide du modèle d'équilibre des masses en $\mu g.m^{-3}$ en fonction de la concentration mesurée en $\mu g.m^{-3}$. 125
Figure 5-7 : Contribution moyenne de chaque source à la concentration intérieure en formaldéhyde. Les intervalles désignent les extrema de chaque contribution. 126

Table des tableaux

Tableau 1-1 : Concentrations médianes en COV dans des logements en µg.m^{-3} lors de la compagne nationale Logements menée par l'OQAI (OQAI, 2007). 26
Tableau 1-2 : Concentrations médianes [min-max] en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans des logements français en µg.m^{-3}. 32
Tableau 1-3 : Concentrations médianes en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans l'air intérieur et extérieur de résidences au Japon (Ohura et al., 2006) et aux Etats Unis (Liu et al., 2006) en µg.m^{-3}. . 33
Tableau 1-4 : Quelques exemples de taux d'émission en formaldéhyde de produits et matériaux utilisés dans les bâtiments. 34
Tableau 1-5 : Protocole résumé proposé par l'AFSSET pour la qualification des émissions de COV par des matériaux de construction par rapport aux modifications apportées aux protocoles existants. .. 52
Tableau 1-6 : Dimension de la pièce de référence..... 54
Tableau 2-1 : Liste des 20 composés ayant les pourcentages d'identification les plus élevés dans cette étude et comparaison avec des données de la littérature. 64
Tableau 2-2 : Liste des composés identifiés dans les logements échantillonnés et figurants dans la liste des toxiques de l'OMS. (Norme 16000-1).Valeur à seuil. 66
Tableau 2-3 : Composés caractéristiques du groupe 1, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 71
Tableau 2-4 : Composés caractéristiques du groupe 2, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 72
Tableau 2-5 : Composés caractéristiques du groupe 3, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 73
Tableau 2-6 : Composés caractéristiques du groupe 4, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 73
Tableau 2-7 : Composés caractéristiques du groupe 5, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 74
Tableau 2-8 : Composés caractéristiques du groupe 6, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs. 75
Tableau 2-9 : Eléments descriptifs ayant les ratios d'occurrence les plus élevés pour les différents groupes et pourcentage d'occurrence de l'élément dans le groupe et dans l'ensemble des logements. 76
Tableau 2-10 : Composés définissant le profil de chaque groupe de logement et émis par les groupes de sources d'émission investigués. 79
Tableau 2-11 : Pourcentages de similitude entre les profils chimiques des groupes de logements et les profils d'émission des matériaux par rapport à l'ensemble des 96 composés identifiés dans les logements. 80
Tableau 3-1 : Conditions chromatographique utilisées pour l'analyse des aldéhydes en HPLC. 84
Tableau 3-2 : Coefficients de variation moyens des mesures de formaldéhyde et d'acétaldéhyde réalisées à l'aide du capteur passif. 99
Tableau 3-3 : Masses d'acétaldéhyde collectées par les échantillonneurs en µg pour deux séries de prélèvements, effectuées consécutivement, aux mêmes emplacements, sur de l'enduit de rebouchage. 100
Tableau 3-4 : Masses de formaldéhyde en µg présentes dans les capteurs passifs analysés le jour de leur préparation, puis 7, 14, et 21 jours après et conservés à -20°C (N=6) 103
Tableau 3-5 : Masses de formaldéhyde en µg mesurées dans des capteurs passifs exposés, conservés à -20°C et analysés le lendemain de leur exposition, puis 8 et 15 jours après (N=6) 103
Tableau 3-6 : Moyenne et écart-type des taux d'émission de formaldéhyde (µg.m^{-2}.h^{-1}) mesurés par l'échantillonneur passif sur le même matériau avec différentes durées d'exposition à 23°C. 104

Tableau 3-7 : Moyenne et écart-type des taux d'émission de formaldéhyde (µg.m^{-2}.h^{-1}) mesurés sur un même matériau avec le préleveur passif et en chambre d'essai d'émission à différentes températures..... 104
Tableau 4-1 : Température, humidité, ratio entre la concentration de formaldéhyde initiale et celle mesurée tout de suite après l'injection, taux de renouvellement d'air (a), somme du taux de renouvellement d'air et de la vitesse d'élimination du formaldéhyde (a+k) et différence entre ces deux valeurs (k) 110
Tableau 4-2 : Constante d'élimination et temps de demi-vie de différents composés en air intérieur. 111
Tableau 5-1 : Superficie moyenne, volume moyen et rapport entre la surface des meubles et la surface du bâti..... 113
Tableau 5-2 : Exemple de la durée minimale du test pour la mesure du taux de renouvellement d'air (ATSDM, 2000)..... 117
Tableau 5-3 : Taux de renouvellement d'air (a), température (T) et humidité relative (HR) mesurés dans les pièces échantillonnées des trois résidences. Moyenne ± Ecart-type (min – max). 118
Tableau 5-4 : Concentrations intérieures, extérieures et dans le couloir dans les trois résidences investiguées en µg.m^{-3}. Moyenne – Ecart-type (min – max)..... 119
Tableau 5-5 : Taux d'émission des différentes surfaces intérieures échantillonnées en µg.m^{-2}.h^{-1}. Moyenne – Ecart-type (min – max)..... 123
Tableau 5-6 : Différents scénarii de réduction des taux de formaldéhyde dans les chambres des résidences R1 et R3. 127

Introduction

Contrairement à la pollution de l'air extérieur, plus médiatisée et faisant l'objet de réglementations, la qualité de l'air intérieur reste relativement méconnue. Pourtant un adulte respire environ 15 m^3 d'air par jour et un occidental passe en moyenne 80 à 90 % de son temps dans un environnement clos, que ce soit dans son logement, sur son lieu de travail, dans les transports ou au cours de ses loisirs. Ces environnements intérieurs, et notamment les logements, offrent une grande diversité de sources et de nature de polluants.

Parmi les polluants présents en air intérieur, les composés organiques volatils (COV) sont des espèces particulièrement présentes. En effet, certaines études font état de plus de 300 COV différents identifiés (Edwards *et al*., 2001). Ce sont des composés gazeux, constitués de carbone et d'hydrogène et éventuellement d'hétéroatomes comme l'oxygène, le soufre, l'azote, le phosphore ou d'halogène. Ces composés ont un impact sur la santé, notamment des personnes les plus fragiles. Ils peuvent être à l'origine de nuisances olfactives, ils sont irritants et peuvent provoquer des nausées ou des maux de tête. De plus, certains ont aussi des effets mutagènes, cancérigènes et reprotoxiques.

Dans l'optique d'améliorer les connaissances sur les polluants présents en air intérieur et d'apporter aux pouvoirs public les éléments nécessaire à l'évaluation et à la gestion des risques, l'observatoire de la qualité de l'air intérieur (OQAI) a été créé en juillet 2001. Le but de cet observatoire, mis en œuvre par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), est de dresser un état des lieux de l'exposition de la population aux polluants de l'air intérieur et d'en établir les déterminants. Dans ce but, une campagne nationale de mesures a été menée entre 2003 et 2005, dans 567 résidences principales représentatives des 24 millions de logements de France métropolitaine. Cette étude a permis de mettre en évidence une spécificité de l'air intérieur des logements par rapport à l'air extérieur, marquée par la présence de certaines substances non observées dans l'air extérieur et par des niveaux de concentrations nettement plus élevés à l'intérieur. Par exemple, parmi les 20 COV ciblés, les aldéhydes et notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ainsi que les hydrocarbures, le toluène et le m/p xylène sont les molécules les plus présentes et les plus concentrées dans les logements. De plus dans l'ensemble des logements échantillonnés, 10 % sont qualifiés de « multi-pollué »s, c'est-à-dire que de 3 à 8 composés ont été mesurés à des concentrations importantes et 15 % sont qualifiés de « pollués » avec seulement 1 à 2 composés présentes à de fortes concentrations. Ces concentrations élevées en polluants sont liées au nombre important de sources présentes dans un espace réduit dont le confinement a beaucoup augmenté suite aux politiques de maîtrise de l'énergie, entraînant une diminution du renouvellement de l'air dans les locaux.

Les sources de ces polluants en air intérieur sont très nombreuses. Elles peuvent correspondre à l'air extérieur entrant dans la pièce mais aussi aux matériaux de construction, d'ameublement et de décoration, aux produits d'entretien et de bricolage, aux appareils à

combustion, aux équipements électroménagers ou électroniques, aux êtres vivants et aux pratiques des occupants (tabagisme, fréquence d'aération…).

En raison de l'abondance des composés présents en air intérieur et de la multiplicité des sources de pollution, il est extrêmement difficile de déterminer l'origine de la contamination d'un logement ; c'est à dire d'associer à un type de pollution, une source donnée. Pourtant, en réduisant les sources de contamination, les concentrations en polluants seraient diminuées significativement. Cependant, il existe, à l'heure actuelle, peu de moyens opérationnels pouvant être utilisés in-situ pour mesurer les émissions des matériaux de construction et d'ameublement

Le but de ce travail est d'établir des liens qualitatifs et quantitatifs entre des sources intérieures de COV et les teneurs observées dans des logements français. Pour cela, deux approches complémentaires ont été utilisées, une première basée sur l'analyse statistique des données issus d'une campagne de mesures réalisée dans des logements que l'on peut qualifier de grande échelle et une seconde expérimentale et à petite échelle, basée sur la mesure *in-situ* des émissions intérieures de deux polluants seulement, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de l'étude : l'air intérieur et ses contaminants ainsi que ses impacts sur la santé, les différents groupes de composés organiques volatils dont les aldéhydes. Les techniques de mesures des COV dans l'air et les différentes techniques de mesures des émissions de matériaux et produits de construction et d'ameublement sont ensuite exposées. Le deuxième chapitre porte sur la recherche des sources potentielles de contamination dans 60 logements du nord de la France à l'aide de méthodes multivariées appliquées aux données d'une campagne de mesures et par la mise en relation de ces données avec les émissions de matériaux ou produits utilisés dans les environnements intérieurs. Après avoir vu les limites de cette approche globale pour expliquer la contamination intérieure, le troisième chapitre traite du développement et de la validation d'un préleveur passif permettant la mesure *in-situ* des taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde. Dans le chapitre 4 est présentée la méthode utilisée pour l'évaluation de la constante d'élimination du formaldéhyde en air intérieur ainsi que l'interprétation des résultats obtenus. Une approche méthodologique pour le diagnostic du formaldéhyde dans les environnements intérieurs a été mise en place et appliquée. Elle est présentée dans le chapitre 5. A partir des taux d'émission mesurés à l'aide du capteur passif dans les chambres des résidences, la concentration intérieure en formaldéhyde a été calculée en appliquant un modèle d'équilibre des masses qui utilise comme données d'entrée les taux d'émission, la concentration extérieure, le taux de renouvellement d'air et la constante d'élimination du formaldéhyde.

Chapitre 1: Contexte

I L'air intérieur

Un citadin passe en moyenne 90 % de son temps dans un environnement intérieur dont 14 heures par jour à son domicile. La connaissance de la qualité de l'air dans ces lieux clos est donc primordiale dans l'évaluation de l'exposition des personnes aux aérocontaminants. Cependant, l'état de la qualité de l'air est très difficile à évaluer puisqu'en environnement intérieur les sources de pollution sont multiples et de natures diverses, entraînant la présence d'un grand nombre de polluants à des niveaux de concentration variables. Par conséquent, les effets sur la santé de ce mélange complexe sont difficiles à évaluer. Cependant, une augmentation de l'occurrence des pathologies respiratoires a été enregistrée ces vingt dernières années, que ce soit des pathologies mal définies comme le syndrome des bâtiments malsain ou la sensibilité chimique multiple ou des pathologies spécifiques comme les allergies ou l'asthme (Wieslander *et al.*, 1997).

I.1. Les différents contaminants de l'air intérieur

Les contaminants potentiels de l'air intérieur sont nombreux et de plusieurs natures (Figure 1-1). Certains proviennent de l'air extérieur, mais une partie non négligeable de ces composés est émise directement dans les locaux par les matériaux constitutifs du bâtiment et de son mobilier mais aussi par les occupants au travers de leurs activités. Ces polluants peuvent être de nature physique tel que le radon, biologique comme les acariens et les moisissures ou chimique comme par exemple, le monoxyde de carbone, l'ozone ou encore les composés organiques volatils (COV).

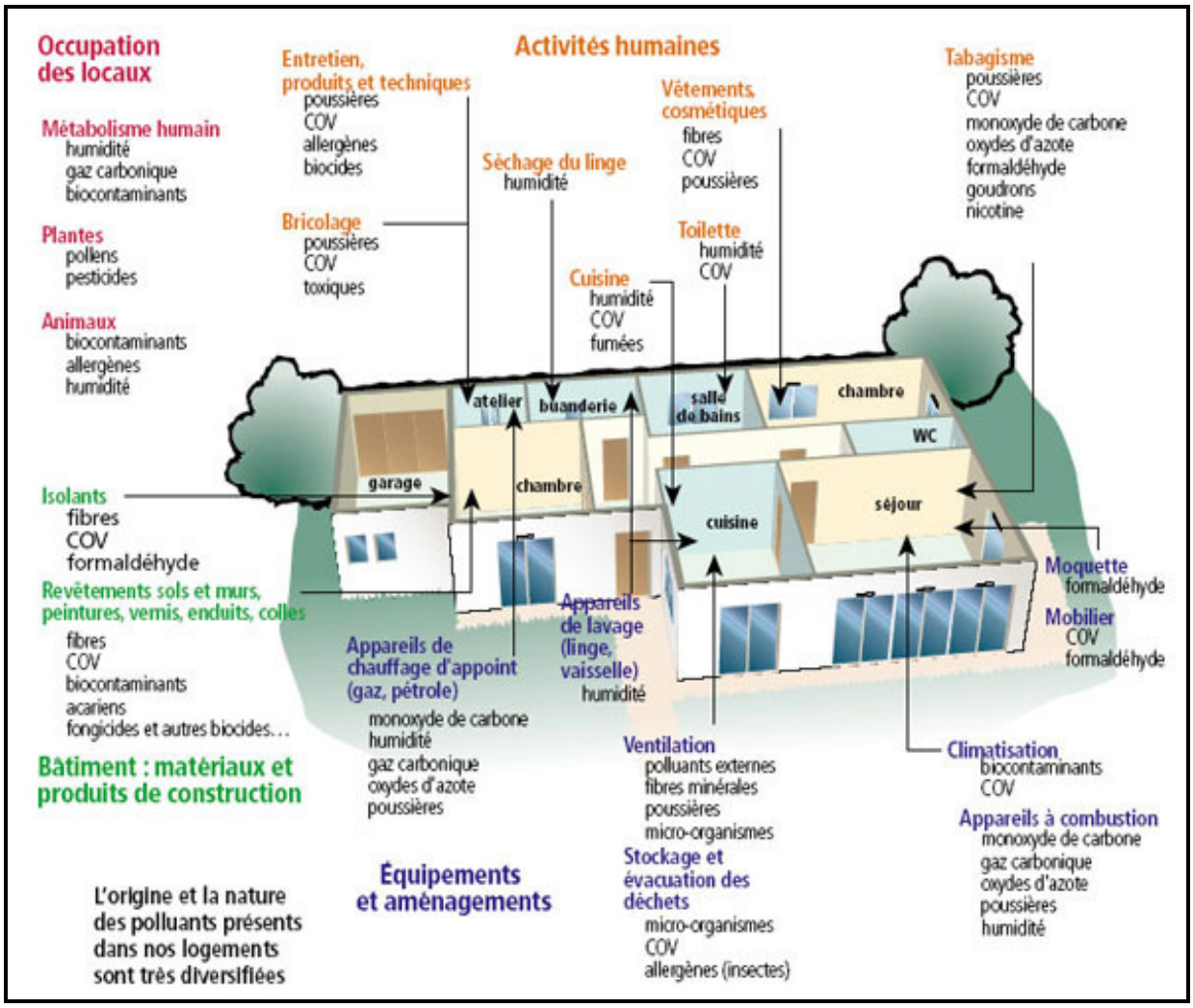


***Figure 1-1** : Les polluants dans les logements français (Source : Cité des sciences, site web : http://www.cite-sciences.fr)*

I.1.1 Les polluants radioactifs

Le polluant radioactif le plus important en air intérieur est le radon. C'est un gaz issu de la désintégration de l'uranium naturellement contenu dans les sols. Il est particulièrement présent dans les régions granitiques, volcaniques et uranifères. En France, ces régions sont la Bretagne, le Massif central, les Vosges et la Corse.

Le radon diffuse dans l'air à partir de l'eau et du sol et se retrouve, par effet de confinement, à des concentrations élevées à l'intérieur des bâtiments. Ce composé est alors inhalé et se dépose dans les poumons. Le risque identifié pour l'inhalation de radon et ses descendants de désintégration est le cancer du poumon. L'évaluation de ce risque résulte principalement d'études toxicologiques effectuées sur des mineurs d'uranium.

Le radon constitue la part la plus importante d'exposition aux rayonnements naturels reçu par l'homme en France et dans le monde (BRGM, site web).

Le nombre annuel de décès par cancer du poumon qui serait attribuable à l'exposition domestique au radon en France métropolitaine varie de 1 200 à 2 900 en fonction des relations exposition-réponse utilisées (CSTB, site web).

I.1.2 Les polluants biologiques

- Les allergènes

Un allergène est une substance étrangère pouvant déclencher une réaction allergique lorsqu'elle est en contact avec le système immunitaire. La salive, la peau et les glandes anales des animaux domestiques, et principalement du chat, sont des réservoirs d'allergènes importants. Les acariens sont aussi des allergènes particulièrement présents en air intérieur. Ces êtres vivants microscopiques vivent dans les poussières et se nourrissent de squames de peau. On les trouve principalement dans les literies, canapés, tapis, moquette et dans des lieux humides et/ou à une température supérieure à 20°C.

Chez les sujets génétiquement prédisposés aux allergies, l'exposition aux pneumallergènes (substance allergène pouvant être inhalé et provoquant une allergie respiratoire) de l'environnement intérieur est un facteur de risque de sensibilisation voire d'induction de crises d'asthme.

- Les moisissures

Dans les zones tempérées, plusieurs centaines d'espèces de moisissures sont présentes. Les spores de moisissures, ainsi que les fragments mycéliens en suspension dans l'air, peuvent pénétrer à l'intérieur des bâtiments par les ouvertures, les allées et venues des occupants et leurs vêtements ou des matériaux contaminés. Les moisissures sont des champignons microscopiques capables de coloniser différents supports (bois papier, tissus, produits alimentaires,…). Ces moisissures se développent principalement dans des pièces humides et mal ventilées Elles libèrent dans l'air une grande quantité de spores et/ou des substances odorantes voire toxiques comme des mycotoxines ou des composés organiques volatils qui peuvent favoriser les allergies ou l'asthme (Thorn *et al*., 2001).

I.1.3 Les polluants particulaires

- Les particules

Les particules ou poussières sont constituées de matière liquide ou solide en suspension dans l'air. Elles peuvent avoir une origine anthropique (transport automobile, cuisson) ou naturelle (volcanisme par exemple). Une partie des particules trouvées en air intérieur provient de l'air extérieur. L'autre partie est générée par les activités humaines à l'intérieur des locaux comme le tabagisme (Daly *et al*., 2010), la cuisson des aliments (Zhang *et al*., 2010), ou certains modes de chauffage.

Les effets des particules sur la santé sont directement dépendants de leur taille : les particules qui pénètrent dans les voies aériennes supérieures ont un diamètre inférieur à 10 µm (PM10). Celles ayant un diamètre inférieur à 2,5 µm (PM2.5) pénètrent profondément dans l'appareil respiratoire où elles s'accumulent (Berico *et al*, 1997) et peuvent provoquer une altération de la fonction respiratoire dans son ensemble.

- Les fibres

Le terme fibre désigne une particule dont la longueur est au moins trois fois supérieure à son diamètre (INRS, site web). Elles sont classées selon leur nature chimique, dans la catégorie des organiques comme le coton ou l'acétate de cellulose ou dans celle des inorganiques comme l'amiante et les laines d'isolation.

Par contact, les fibres peuvent être irritantes pour la peau ou les muqueuses et provoquer des allergies cutanées ou respiratoires et à long terme, certaines peuvent entrainer des cancers, principalement de la plèvre et du poumon (INRS, site web).

La plus connue des fibres utilisée en environnement intérieur est l'amiante. Elle est classée comme cancérigène certain par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et depuis janvier 1997, la fabrication, la transformation, l'importation et la mise sur le marché, à quelque titre que se soit, de tout produit contenant de l'amiante est interdit en France (fiche INRS, 2009). Des millions de mètres carrés de matériaux en contenant sont encore en place dans les bâtiments, les appareils et les installations. En raison des risques importants qui découlent de l'exposition à l'amiante, la réglementation impose des mesures très strictes de prévention et de protection. Le Code du travail fixe la concentration moyenne en fibres d'amiante dans l'air inhalé par un travailleur à 0,1 fibre.cm^{-3} sur une heure de travail. En France, le nombre de décès imputable à l'amiante est de 2000 à 3000 par an.

I.1.4 Les polluants chimiques

- Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone (CO) est le polluant responsable du plus grand nombre d'intoxication aigüe en France : de 4000 à 6000 par an dont environ 300 mortelles (INPES, 2007).

C'est un gaz inodore et incolore qui se forme lors de la combustion incomplète de matière carbonée. Le CO se fixe sur l'hémoglobine du sang, à la place de l'oxygène, provoquant une intoxication. Les symptômes vont de la nausée au décès. Ils sont dépendants de la durée d'exposition et de la concentration en CO inhalée.

Les sources rencontrées en air intérieur sont des appareils de combustion non ou mal raccordés à un conduit d'évacuation, des gaz d'échappement de moteur de voiture (contribution de l'air extérieur ou garage attenant à l'habitation), le tabagisme : chaque cigarette fumée émet en moyenne 50 mg de CO (CHU Brest, Site web).

Les valeurs guide de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (OMS, site internet) sont de 100 $mg.m^{-3}$ (90 ppmv) pour 15 minutes, 60 $mg.m^{-3}$ (50 ppmv) pour 30 minutes, 30 $mg.m^{-3}$ (25 ppmv) pour 1 heure et 10 $mg.m^{-3}$ (9 ppmv) pour 8 heures.

Lors de la campagne de mesure de l'observatoire de la qualité de l'air, la médiane des moyennes glissantes sur 8 heures était de 0,5 ppm dans les pièces principales des 543 logements échantillonnés (OQAI, 2007). A l'échelle nationale, la valeur guide de l'OMS de 9 ppm a été dépassée dans 2 à 5,6 % des pièces principales échantillonnées.

- Les oxydes d'azote (NO_x)

Les oxydes d'azote regroupent le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2). Le monoxyde d'azote est issu de l'oxydation de l'azote de l'air par une combustion à haute température. Le dioxyde d'azote est quant à lui une espèce secondaire, provenant de l'oxydation du NO par l'oxygène de l'air.

Les sources principales de NO_x en air intérieur sont les cuisinières à gaz, les chauffe-eau, les poêles à bois, les cheminées à foyer ouvert, les radiateurs à gaz, et la fumée de tabac (Wardlaw, 1993 ; Lai *et al*., 2006). A titre d'exemple, la teneur moyenne en NO_2 dans des cuisines équipées de cuisinières à gaz était de 20,6 ppb contre seulement 7,1 ppb dans des cuisines possédant des cuisinières électriques, au cours de la même période de mesure (Kornartit *et al*., 2010). Les concentrations intérieures de NO_2 sont plus faibles que les concentrations extérieures. En effet, les ratios de concentrations moyennes intérieures / extérieures mesurés à Bale, Helsinki et Prague sont de 0,75, 0,75 et 0,70 respectivement avec des concentrations intérieures moyennes de 27, 18 et 43 $\mu g.m^{-3}$ (Kousa *et al*., 2001)

Le dioxyde d'azote est beaucoup plus toxique que le monoxyde d'azote à un niveau de concentration équivalent. Il entraine une irritation des yeux, du nez, de la gorge et chez les enfants, il favorise les infections microbiennes des bronches (Schriver-Mazzuoli, 2009). Les valeurs guide de l'OMS (OMS, site internet) sont de 200 $\mu g.m^{-3}$ pour le NO_2, pour une exposition d'une heure et de 40 $\mu g.m^{-3}$ pour une exposition moyenne annuelle.

- Le dioxyde de soufre

C'est un gaz émis principalement à l'extérieur et qui pénètre peu dans les environnements intérieurs. A l'intérieur, il provient de la combustion du charbon et des dérivés du pétrole (Samet *et al*., 1987). Les valeurs guides de l'OMS (OMS, site internet) sont de 20 $\mu g.m^{-3}$ pour une exposition de 24 heures et de 500 $\mu g.m^{-3}$ pour une exposition de 10 minutes.

Dans une étude réalisée en Belgique (Stranger *et al*., 2009), la concentration moyenne intérieure en SO_2 était de 1,5 $\mu g.m^{-3}$ et le ratio intérieur / extérieur de 0,4, confirmant que les sources de SO_2 se trouvent à l'extérieur des logements.

- L'ozone

L'ozone est un fort agent oxydant et un produit hautement réactif. La concentration d'ozone en environnement intérieur dépend beaucoup de la concentration extérieure et du taux de renouvellement d'air de la pièce (Nicolas, 2006). Toutefois, des sources intérieures génèrent de l'ozone : les imprimantes, les lampes halogènes ou encore certains types de purificateurs d'air (Tung *et al*., 2005). En l'absence de sources intérieures spécifiques, les concentrations d'ozone en air intérieur sont inférieures à celles mesurées à l'extérieur. Dans une étude menée à Montpellier et au cours de laquelle 40 logements ont été échantillonnés en hiver et 70 en été, les ratios intérieur / extérieur étaient de 0,38 en hiver et de 0,50 en été avec des concentrations extérieures de 52,8 $\mu g.m^{-3}$ en hiver et de 70,1 $\mu g.m^{-3}$ en été et des concentrations intérieures de 19,9 $\mu g.m^{-3}$ en hiver et de 34,9 $\mu g.m^{-3}$ en été. (Bernard *et al*., 1999).

Même à de très faibles concentrations, l'ozone est un gaz nocif, il provoque une hyper sensibilité bronchique entraînant une inflammation des tissus respiratoires, et des lésions permanentes. A de plus fortes concentrations, il engendre toux, essoufflement, maux de tête et nausée. On considère qu'une exposition de 30 minutes à 100 $mg.m^{-3}$ peut entraîner la mort (Schriver-Mazzuoli, 2009).

La valeur limite recommandée par l'OMS est de 100 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne sur 8 heures (OMS, site internet). A l'extérieur, le seuil de recommandation et d'information est de 180 $\mu g.m^{-3}$ et le seuil d'alerte est de 240 $\mu g.m^{-3}$ en moyenne sur 8 heures (Airparif, site web).

- Les composés organiques volatils

Il existe plusieurs définitions des composés organiques volatils (COV), dont l'une émane de l'union européenne, et l'autre est proposée par l'agence américaine de protection de l'environnement (US EPA).

La directive européenne du 11 mars 1999 (Directive 1999/13/CE) définit les COV comme « tout composé organique ayant une pression de vapeur saturante de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K, ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières ». Dans l'arrêté ministériel du 2 février 1998 modifié le 29 mai 2000, concernant les installations classées soumises à autorisation (Arrêté du 2 février 1998 et du 29 mai 2000), la législation française exclut de cette définition le méthane car il ne fait pas partie de la liste des précurseurs d'ozone.

L'agence américaine de protection de l'environnement définit les COV comme des composés carbonés participant à des réactions photochimiques, à l'exclusion du monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, de l'acide carbonique, des carbures métalliques et des carbonates. Cette liste exclut les composés dont la réactivité chimique a été estimée négligeable comme l'acétone, le dichlorométhane ou encore quelques chlorofluorocarbones (EPA, 40CFR).

Les COV représentent le groupe le plus important des polluants chimiques rencontrés en air intérieur (Wolkoff et Nielsen, 2001). Leur présence est due aux activités humaines, mais également aux émissions des produits de construction et d'ameublement, ainsi qu'à des processus biologiques (végétation, animaux) et au transfert depuis l'air extérieur (Brown, 1999).

Les impacts sur la santé de ces espèces sont très variés compte tenu du grand nombre de composés rencontrés. Ils peuvent se manifester par une simple gêne, une irritation des muqueuses, des allergies et de l'asthme, ou encore, à plus long terme, par des effets cancérigènes et mutagènes.

La nature des COV, les concentrations intérieures et les processus de formation / élimination de ces espèces dans les environnements intérieurs sont détaillés dans le paragraphe II. suivant.

I.2. L'air intérieur et ses effets sur la santé

Les effets sur la santé liés à la composition de l'air intérieur dépendent de la nature et des concentrations des composés, ainsi que du temps d'exposition et de la sensibilité du sujet concerné. Ils peuvent se traduire par une irritation des muqueuses et de la peau, une somnolence, des troubles de la vision et de l'équilibre, des difficultés de concentration, des troubles cardiaques, rénaux et digestifs, des maux de tête et des troubles du système nerveux. Généralement, les troubles ressentis sont bénins car, dans la plupart des cas, les temps de contact avec les substances nocives sont courts et rares.

Cependant, la qualité de l'air intérieur peut aussi être à l'origine de pathologies comme l'asthme, le syndrome des bâtiments malsains ou encore la sensibilité chimique multiple.

I.2.1 Les allergies et l'asthme

Les allergies respiratoires provoquées par les pneumallergènes sont au premier rang des maladies chroniques de l'enfant. La rhinite allergique est caractérisée par une obstruction nasale, des écoulements et des éternuements. C'est une réaction immunitaire anormale de l'organisme contre des substances antigéniques. Le terrain génétique est prépondérant dans les pathologies allergiques mais la pollution y contribue aussi. Kumar *et al*., (2008) établissent une relation entre l'utilisation de combustibles issus de la biomasse et l'augmentation des concentrations de polluants responsables de l'asthme, des rhinites et des infections des voies aériennes supérieures.

La rhinite allergique évolue souvent en asthme, pathologie responsable de 2000 décès par an en France. L'asthme est un symptôme inflammatoire chronique de la muqueuse bronchique. Il se manifeste par des sifflements, de la toux, des essoufflements, une oppression thoracique. Il génère de la fatigue et un manque de sommeil. Cependant, l'asthme peut être allergique ou non. Il arrive qu'aucun facteur allergique n'intervienne et que d'autres causes soient identifiées : infection, pollution, stress, etc. Certaines études ont montré un lien entre le formaldéhyde et l'asthme (Wieslander *et al*., 1997). Une exposition à des taux élevés de formaldéhyde au domicile entraîne une sévérité plus importante de l'asthme. En effet, les patients allergiques et asthmatiques sont particulièrement sensibles à des expositions au formaldéhyde à des taux supérieurs ou égaux à 50 $\mu g.m^{-3}$ (Marchand, 2005). Cependant, il n'existe pas de lien entre la concentration de formaldéhyde au domicile et le fait qu'une personne soit asthmatique (Marchand, 2005).

I.2.2 Le syndrome des bâtiments malsains

Le SBS est défini comme une réaction de la majorité des occupants d'un immeuble à leur environnement intérieur. Cette réaction ne peut pas être directement reliée à des causes évidentes comme une exposition excessive à un contaminant connu ou une défectuosité du système de ventilation. Ce syndrome se manifeste par des maux de tête, des nausées, des vomissements, une somnolence, des troubles de l'équilibre, une perte de conscience, un coma qui peut laisser de graves séquelles.

Les personnes qui développent le SBS voient généralement leurs symptômes disparaître lorsqu'elles quittent le bâtiment incriminé.

Cependant, les facteurs à l'origine de ces troubles sont multiples. Ils peuvent être associés à des facteurs physiques, biologiques et probablement aussi psychologiques. De nombreux polluants peuvent donc être à l'origine de ce syndrome : la fumée de tabac, les COV, les toxines des microorganismes ou encore des paramètres de confort tels que la température, l'humidité de l'air ou l'éclairage et bien souvent une combinaison de ces facteurs.

I.2.3 La sensibilité chimique multiple

La Sensibilité Chimique Multiple (MCS ou Multiple Chemical Sensitivity), décrite dès les années 1950, se caractérise par une réponse reproductible et chronique, à des niveaux d'exposition très bas, à de multiples composés chimiques (éventuellement d'origine biologique) présents dans l'environnement intérieur. Chez certains, le développement de cette affection est précédé des symptômes du SBS. Elle peut aussi être parfois la conséquence d'une exposition aigüe à des agents chimiques.

Tout contact suivant avec des molécules chimiques se traduit par des symptômes de gravité variable, allant d'affection de la sphère ORL (rhinites, maux de gorge…), de troubles digestifs, respiratoires, cutanées, ophtalmologiques jusqu'à des atteintes neurologiques (céphalées, fatigue chronique, irritabilité…).

Une étude réalisée par Shinohara *et al*. (2004), montre que le composé responsable de la MCS diffère d'un patient à l'autre et que de plus, les symptômes apparaissent chez ces patients à des concentrations bien inférieures à celles recommandées par l'OMS.

I.2.4 Préventions

L'élimination des sources intérieures est un moyen efficace de lutte contre la pollution intérieure. Cependant, les sources étant nombreuses et diverses, la ventilation, qu'elle soit naturelle ou mécanique, est indispensable pour maintenir un air intérieur de bonne qualité. La ventilation a plusieurs fonctions, elle permet de remplacer l'air de la maison par un apport d'air extérieur qui est en principe moins pollué, elle permet ainsi d'évacuer les polluants biologiques ou chimiques générés par les occupants et le bâtiment lui-même et enfin elle permet d'éviter les problèmes d'humidité. La

ventilation des locaux maintient donc un air intérieur de qualité et ainsi réduit les risques de maladies liées à la pollution de l'air intérieur.

Une étude publiée par Fisk *et al*. (2009), suggère en effet que le taux de ventilation a une influence importante sur les cas de SBS. Cette étude montre que l'occurrence des cas de SBS augmente d'environ 23% lorsque le taux de ventilation est réduit de 36 à 18 $m^3.h^{-1}$ par personne et diminue de 29% lorsque le taux de ventilation augmente de 36 à 90 $m^3.h^{-1}$ par personne.

II Les composés organiques volatils (COV)

Les COV rencontrés en air intérieur appartiennent le plus souvent à 9 familles de composés : les alcanes, les alcènes, les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures halogénés, les terpènes, les aldéhydes, les cétones, les alcools et les esters (Kostiainen, 1995).

Il existe donc une très grande diversité de composés. Des études réalisées en Finlande ont identifié plus de 200 COV dans 26 maisons (Kostiainen, 1995) et 323 COV lors de la campagne EXPOLIS en 2001 (Edwards *et al*., 2001). De même, au Japon, Tanaka-Kagawa *et al*. (2005), ont identifié 132 composés différents dans 50 maisons échantillonnées.

II.1. Les concentrations des COV en air intérieur

Lors de la campagne de l'OQAI effectuée entre 2003 et 2005, destinée à dresser un premier état de la qualité de l'air dans les logements Français, les concentrations des composés présents dans le tableau 1-1 ci-dessous ont été mesurées. Ces composés ont été choisis en fonction de leur fréquence d'apparition dans les logements et/ou de leur toxicité.

Tableau 1-1 *: Concentrations médianes en COV dans des logements en µg.m^{-3} lors de la compagne nationale Logements menée par l'OQAI (OQAI, 2007).*

		Médianes [10ème - 90ème percentile] (n=541)	**ratio I/E**
Aldéhydes	Acétaldéhyde	11,6 [5,3 - 24,3]	8,2
	Acroléine	1,1 [0,5 - 2,5]	3,6
	Formaldéhyde	19,5 [9,3 - 39,9]	10,3
	Hexaldéhyde	13,6 [5,9 - 35,6]	27.2
Hydrocarbures	Benzène	2,1 [<LD - 5,7]	1,9
	1,4-dichlorobenzène	4,2 [1,0 - 68,5]	2,3
	Ethylbenzène	2,3 [1,0 - 7,5]	2,3
	n-décane	5,3 [1,9 - 29,1]	2,8
	n-undécane	6,2 [2,2 - 33,6]	3,4
	Styrène	1,0 [0,5 - 2,0]	2,5
	Tétrachloroéthylène	1,4 [<LD - 5,2]	1,2
	Toluène	12,2 [4,5 - 46,9]	3,5
	Trichloroéthylène	1,0 [<LD - 3,3]	1,0
	1,2,4-triméthylbenzène	4,1 [1,7 - 13,7]	2,9
	m/p-xylène	5,6 [2,3 - 22,0]	2,3
	o-xylène	2,3 [1,0 - 8,1]	2,1
Ethers de glycol	2-butoxyéthanol	1,6 [<LD - 5,5]	4,0
	2-butoxy-éthylacétate	<LD [<LD - <LD]	1,0
	1-méthoxy-2-propanol	1,9 [<LD - 10,8]	3,8
	1-méthoxy-2-propylacétate	<LD [<LD - <LD]	1,0

I/E : concentration intérieure sur concentration extérieure

D'après les résultats de cette campagne, le pourcentage de logements français ayant des teneurs en COV (hors éthers de glycol) plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur varie entre 68,4 % pour le trichloroéthylène et 100 % pour le formaldéhyde et l'hexaldéhyde. Les aldéhydes ont les concentrations les plus élevées dans les logements, notamment le formaldéhyde (19,5 µg.m^{-3}). Les hydrocarbures aromatiques sont présents dans la majorité des logements à des concentrations comprises entre 12,2 µg.m^{-3} pour le toluène et 1,0 µg.m^{-3} pour le styrène. Ces concentrations sont comparables à celles mesurées à Helsinki lors de la campagne EXPOLIS (Edwards *et al.*, 2001) qui étaient de 14,6 µg.m^{-3} pour le toluène et de 0,8 µg.m^{-3} pour le styrène.

II.2. Origines et devenir des COV en air intérieur

Les COV ont des origines biogéniques ou anthropiques. Les composés biogéniques proviennent de sources animales, végétales ou terrestres. Les COV d'origine anthropique correspondent aux composés émis par les activités humaines. Les sources de ces composés en air intérieur sont l'apport de l'air extérieur par les ouvrants, par la ventilation et par l'infiltration de l'air à travers le bâti, et les émissions des sources intérieures qu'elles soient continues comme les émissions de matériaux ou discontinues comme les émissions venant de la cuisson au gaz des

aliments. Toutefois, dans les environnements intérieurs, les matériaux de construction et d'ameublement peuvent aussi agir comme des puits de COV.

II.2.1 Contribution de l'air extérieur

L'air extérieur peut avoir une influence non négligeable sur la qualité de l'air intérieur. Son impact est fonction du taux de renouvellement de l'air et de la durée de vie du polluant dans l'air intérieur.

L'air extérieur est pollué par les émissions automobiles et industrielles constituées d'hydrocarbures tels que le benzène, le toluène, l'ethylbenzène, et les xylènes (BTEX). Ces composés provenant de l'extérieur représentent une part plus ou moins importante de la pollution intérieure. Cette part a été évaluée à 30 à 50 % pour les BTEX (Guo *et al*., 2003), elle peut même atteindre jusqu'à 98% pour l'o-xylène dans certains cas de figure. Les concentrations de ces composés sont toutefois plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur, avec des ratio de 1,2, 7,6, 2,3, 1,8 et 1,7 respectivement pour le benzène, le toluène, l'ethylbenzène, les m et p-xylènes et l'o-xylène (Schneider *et al*., 2001). De plus, les concentrations extérieures et intérieures sont soumises à des variations temporelles, avec des niveaux plus élevées en hiver qu'en été (Baek *et al*., 1997). Un garage attenant au logement est aussi une source de COV importante pour l'air intérieur du logement. En effet, dans une étude de Dodson *et al*., (2008), une élévation significative des concentrations en méthyl t-butyl éther, benzène, toluène, éthylbenzène et xylène ont été observées dans des logements ayant un garage attenant à l'habitation. Entre 20 et 40 % de la concentration intérieure de ces composés peut être attribuée à la présence d'un garage.

II.2.2 Les sources intérieures

Les sources intérieures de COV sont nombreuses et elles peuvent être classées en deux catégories : les sources qui émettent de façon continue et les sources d'émission discontinues.

- les sources émettant de façon continue :

Ces sources sont : les matériaux de construction, d'ameublement et de décoration, ainsi que le métabolisme humain, végétal et animal.

Les composés issus des matériaux sont nombreux, plusieurs centaines d'espèces chimiques (hydrocarbures aromatiques, aliphatiques, halogénés, alcanes, alcènes, terpènes, alcools…). Tous ces composés entrent dans les processus de fabrication de nombreux produits et matériaux utilisés dans la construction et l'ameublement comme les panneaux de particules (formaldéhyde), les isolants (alcanes, benzène, formaldéhyde) (Brooks *et al*., 1991), ou les produits en bois (terpènes) (Hollender *et al*., 2002).

Les émissions de ces produits peuvent durer des jours, des mois, voire des années, selon la nature des composés, le type de matériau et leur utilisation mais avec toutefois un taux d'émission qui diminue au cours du temps. En effet, Wilke *et al*. (2004) montrent que des colles utilisées pour la

pose de sols émettent encore au bout de 28 jours, notamment du propylène glycol, de l'acide acétique et de l'α-pinène. Deux semaines après l'application d'une peinture, la surface émet principalement du pentanal, de l'hexanal, de l'octanal et du décanol (Afshari *et al*., 2003). Lundgren *et al*. (1999) mesurent des émissions d'hexadécane, de texanol-isobutyrate et de cyclohexanone qui ont peu diminué entre la 4ème et la 26ème semaine après la fabrication de polychlorure de vinyle (PVC) non fixé à un support. En effet, les pourcentages de réduction des émissions de ces trois composés sont de 27 %, 17 % et 13 % respectivement. Cependant, une réduction de 42 % des émissions de COV totaux a été mesurée entre la 4ème et la 26ème semaine.

- Les sources émettant de façon discontinue :

Ces sources sont essentiellement liées aux habitudes de vie des occupants.

La cuisson est une source quotidienne de pollution intérieure. Une étude chinoise effectuée sur 22 modèles de cuisinière utilisant différents combustibles montre que tous les modèles testés produisent du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde et que la majorité d'entre eux produisent d'autres composés carbonylés comme l'acétone, l'acroléine ou encore le propanal (Zhang and Smith, 1999). En effet, la cuisson au bois produit 135 mg de formaldéhyde par kilogramme de bois et 141 $mg.kg^{-1}$ d'acétaldéhyde. Une cuisinière au gaz naturel émet 66,3 $mg.kg^{-1}$ de formaldéhyde et 36,7 $mg.kg^{-1}$ d'acétaldéhyde.

Le type de chauffage du logement est une autre source d'émission de COV. En effet, dans des logements chauffés au bois, les moyennes journalières des concentrations en benzène sont supérieures en période de fonctionnement de l'appareil (16,9 $\mu g.m^{-3}$ pour un foyer ouvert) par rapport aux concentrations en benzène usuellement observées dans les logements (2,1 $\mu g.m^{-3}$) (INERIS, 2008). En effet, le ratio intérieur / extérieur passe de 1,1 sans chauffage à 4,1 lorsqu'une cheminée à foyer ouvert fonctionne dans le logement. De même, dans une pièce où le chauffage est assuré par des radiateurs classiques, des mesures effectuées à l'aide d'une cellule d'essai d'émission (cellule FLEC) donne un taux d'émission de 75 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ de formaldéhyde à 26°C pour un parquet contrecollé. Ce taux d'émission passe à 110 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour le même sol, à la même température, mais avec un chauffage au sol (An *et al*., 2010).

Les produits d'entretien et les produits ménagers (pour les sols, les vitres, ou encore les insecticides) sont aussi une importante source de COV. Une étude réalisée en Corée, dont le but était de documenter la composition chimique de 59 produits ménagers d'utilisation courante, aboutit à une liste de 11 COV ayant une occurrence supérieure à 10 % : le limonène, l'éthanol, l'acétone, l'α-pinène, les xylènes, le décane, le toluène, le β-myrcène, l'ammoniac, l'éthylbenzène et l'hexane (Kwon *et al*., 2007). Des mesures, réalisée dans une chambre d'essai d'émission de 50 m^3 ont permis de mesurer les facteurs d'émission de différents produits ménagers (Singer *et al*., 2006 a). Le facteur d'émission d'α-pinène contenu dans un produit non dilué appliqué sur une table plastique est de 0,56 $mg.g^{-1}$ de produit, celui du limonène, pour le même produit dans les mêmes conditions d'utilisation est de 10,8 $mg.g^{-1}$, ce qui entraine des concentrations de 74 $\mu g.m^{-3}$ en α-pinène et de 1100 $\mu g.m^{-3}$ en limonène dans la chambre d'essai au cours de la première heure après l'application du produit.

La fumée de tabac contribue aussi beaucoup à la dégradation de la qualité de l'air intérieur car c'est un ensemble complexe de centaines de composés gazeux et particulaires (jusqu'à 4000)

(Bernstein *et al*., 2007) comprenant des COV comme le formaldéhyde, le benzène, le styrène ou l'isoprène (Zuraimi *et al*., 2006). D'après Hodgson *et al*. (1996), la fumée de cigarettes contribue à une augmentation de 4,1 à 26 µg.m^{-3} de la concentration en formaldéhyde, de 0,9 à 5,8 µg.m^{-3} de la concentration de 2-butanone, de 1,3 à 8,2 µg.m^{-3} de la concentration en benzène et de 0,5 à 3,0 µg.m^{-3} de la concentration en styrène dans des zones fumeurs d'immeubles de bureaux dans lesquelles une moyenne de 53 cigarettes ont été fumées (entre 29 et 103 cigarettes).

II.2.3 Principe des dynamiques d'émission

Les processus d'émission à la surface de matériaux ont été étudiés dans le détail et plusieurs modèles empiriques et théoriques ont été développés (Guo, 2002). L'émission peut être caractérisée par trois processus physiques fondamentaux (Figure 1-2) : (i) le transfert de masse du composé dans le matériau source, (ou diffusion interne) de l'intérieur du matériau à sa surface ; (ii) le passage du composé de la phase solide à la phase gazeuse à la surface du matériau et (iii) le transfert de masse du composé dans la phase gazeuse, (ou la diffusion externe) dans la couche limite de diffusion de la surface du matériau à l'air de la pièce.

A l'équilibre, le transfert de masse à l'intérieur du matériau source est égal au flux de diffusion dans la couche limite de diffusion. Donc le taux d'émission de la source tend vers le processus ayant la plus faible vitesse de transfert.

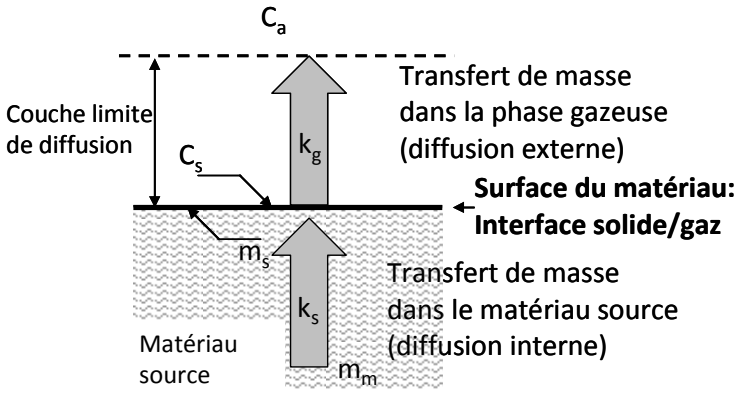


***Figure 1-2** : Diagramme des processus cinétiques impliqués dans le transfert de masse des COV à la surface d'un matériau (Selon : Sparks et al., 1996).*

Le transfert de masse dans le matériau source (T_1 en µg.m^{-2}.s^{-1}), est lié à la différence de concentration du composé entre l'intérieur du matériau et sa surface et peut être décrit par l'équation 1-1 suivante :

$$T_1 = k_s(m_m - m_s) \qquad [1\text{-}1]$$

où m_m est la masse du composé cible dans le matériau en µg.m^{-2}, m_s est la masse de ce composé à la surface en µg.m^{-2} et k_s est le coefficient de transfert de masse dans le matériau source en s^{-1}.

A l'interface solide/gaz, la concentration C_s est à l'équilibre avec la masse m_s selon une relation linéaire qui peut être exprimée par l'équation 1-2 suivante :

$$C_s = a\, m_s \qquad [1\text{-}2]$$

où C_s est la concentration du composé dans la phase gazeuse à la surface du matériau en µg.m^{-3} et a est une constante qui est le coefficient de partage gaz/solide en m^{-1}. Ce transfert est très rapide, et ne constitue donc pas une étape limitante dans l'émission d'un matériau.

Le transfert de masse dans la phase gazeuse (T_2 en µg.m^{-2}.s^{-1}) est basé sur la diffusion moléculaire à travers la couche limite de diffusion lié à la différence de concentration entre l'air à proximité du matériau et l'air ambiant et est décrit par l'équation 1-3 ci-dessous :

$$T_2 = \frac{D}{L}(C_a - C_s) = k_g(C_a - C_s) \qquad [1\text{-}3]$$

dans laquelle C_a est la concentration du composé dans l'air ambiant en µg.m^{-3}, C_s est la concentration dans la phase gazeuse à la surface du matériau en µg.m^{-3}, L est l'épaisseur de la couche limite de diffusion en m, D est le coefficient de diffusion moléculaire du composé d'intérêt en m^2.s^{-1} et k_g est le coefficient de transfert de masse dans l'air en m.s^{-1}.

Trois scénarii différents peuvent être considérés :

- $k_g << k_s$: l'émission est contrôlée par la diffusion externe, c'est-à-dire par la diffusion dans la couche limite de diffusion. Dans ce cas, l'épaisseur de la couche limite de diffusion dépend de la vitesse de l'air à la surface du matériau. Ce cas correspond plutôt à des matériaux liquides au cours de leur phase de séchage (peinture).
- $k_g >> k_s$: l'émission est contrôlée par la diffusion du composé à l'intérieur du matériau. Ceci s'applique à la plupart des produits solides ou des produits liquides ayant séché.
- $k_g \approx k_s$ ou si le ratio k_s/k_g varient au cours du temps.

II.2.4 Les puits de COV

L'importance des interactions entre les COV et les surfaces à l'intérieur d'une pièce, aussi connus sous le nom d'effet de puits, est aujourd'hui reconnue et reçoit une attention croissante. En effet il a été démontré que des phénomènes de sorption, adsorption/désorption et de réactions hétérogènes peuvent avoir un impact significatif sur la concentration intérieure des COV. L'adsorption des composés sur les surfaces réduit, dans un premier temps, les concentrations dans les pièces mais la réémission, par la suite, de ces COV conduit à une augmentation des concentrations (Elkilani *et al*., 2003).

La capacité d'adsorption dépend à la fois des propriétés physiques des matériaux et des propriétés chimiques des COV. Won *et al*. (2001) ont montré que sur huit matériaux testés, un tapis possède l'effet puits le plus important vis-à-vis des COV non-polaires alors qu'une plaque de gypse adsorbe préférentiellement des COV polaires. De plus, la capacité d'adsorption d'un matériau vis-à-vis d'un composé est plus élevée lorsqu'il est exposé au composé seul que lorsqu'il est exposé à un mélange de COV en raison des phénomènes d'adsorption compétitives (Popa et Haghighat, 2003 ; et Huang *et al*., 2006).

III Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde en environnement intérieur

Les aldéhydes sont des composés organiques volatils oxygénés contenant un groupement carbonyle (CHO) à la fin de la chaîne carbonée. Ces composés sont très présents en air intérieur ; notamment le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (Zhang *et al*., 1994) (Figure 1-3).

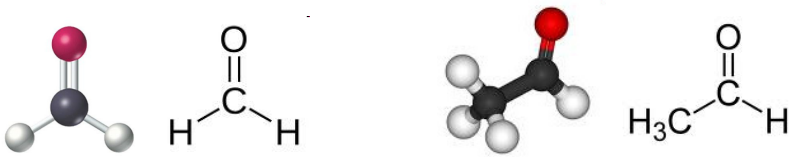


***Figure 1-3** : Formule du formaldéhyde (gauche) et de l'acétaldéhyde (droite).*

Le formaldéhyde ou méthanal est un gaz incolore, inflammable, soluble dans l'eau, se polymérisant facilement et dont l'odeur piquante se perçoit à partir d'une teneur comprise entre 75 et 1250 µg.m^{-3} selon le sujet exposé (INERIS, 2010).

Il est classé cancérigène certain (groupe 1) depuis 2004 par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et l'OMS a fixé une valeur guide de 100 µg.m^{-3} pour une exposition de 30 minutes en air intérieur. En France, la valeur guide en air intérieur (VGAI) donnée par l'AFSSET en 2007 est de 10 µg.m^{-3} pour une durée d'exposition à long terme (AFSSET, 2007). Pour les lieux de travail, la valeur moyenne d'exposition (VME) correspondant à la valeur maximale admissible dans l'air d'un lieu de travail pour une exposition de 8 heures est de 0,5 ppm (0,75 mg.m^{-3}). La valeur limite d'exposition (VLE) est de 1 ppm (1,25 µg.m^{-3}), il s'agit de la concentration maximale admissible dans l'air du lieu de travail pour une exposition de courte durée (15 minutes) (INRS, 2010).

L'acétaldéhyde ou éthanal est un composé gazeux à température ambiante, incolore, très réactif, inflammable et miscible à l'eau. Son seuil de détection olfactif est bas, il est de 72 µg.m^{-3} (INERIS, 2008). L'acétaldéhyde qui est aussi présent à des concentrations importantes en air intérieur est classé comme cancérigène possible (groupe 2B selon le classement du CIRC). L'US EPA (United States Environmental Protection Agency) donne une concentration de référence de 9 µg.m^{-3} pour des effets à seuil. Cette concentration correspond à une concentration estimée à laquelle aucun effet

néfaste sur la santé, non cancérogène, n'est susceptible d'apparaître pour une exposition continue des populations, y compris les plus sensibles, par inhalation, pendant toute la durée de la vie.

III.1. Les concentrations

L'aldéhyde le plus présent dans l'air intérieur est le formaldéhyde avec des teneurs médianes dans les logements français comprises entre 20 et 30 µg.m^{-3} (tableau 1-2). Ces teneurs varient beaucoup d'un logement à l'autre, de 1 à 87 µg.m^{-3}. La majorité des logements ont donc des concentrations supérieures à la valeur guide en air intérieur qui est de 10 µg.m^{-3} pour une exposition à long terme (AFSSET, 2007).

Le deuxième aldéhyde ayant les concentrations les plus élevées en air intérieur est l'acétaldéhyde. Ces teneurs médianes sont comprises entre 10 et 20 µg.m^{-3} (Tableau 1-2) avec des variations importantes d'un logement à l'autre (de 2 à 95 µg.m^{-3}).

***Tableau 1-2** : Concentrations médianes [min-max] en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans des logements français en µg.m^{-3}.*

	OQAI 2006 n=554	Marchand *et al.* 2008 *	Gilbert *et al.* 2005 n=59
Formaldéhyde (FA)	19,6 [1,3-86,3]	30,9 [6-87]	29,6 [5,5-87,5]
Acétaldéhyde (AA)	9,8 [1,8-94,6]	14,3 [0-59]	18,9 [4,4,-79,1]

* : n=143 pour FA et n=122 pour AA

Lors de la campagne de mesures menée dans des logements par l'OQAI en 2006, les concentrations extérieures en formaldéhyde et en acétaldéhyde ont également été mesurées. La valeur médiane pour le formaldéhyde est de 1,9 µg.m^{-3} avec un maximum de 15,4 µg.m^{-3}. Pour l'acétaldéhyde la concentration extérieure médiane est de 1,3 µg.m^{-3} avec un maximum de 12,4 µg.m^{-3}. Ces valeurs sont donc très inférieures aux concentrations mesurées en air intérieur puisque les ratios intérieur / extérieur sont de 10 pour le formaldéhyde et de 7,5 pour l'acétaldéhyde.

A l'étranger, des campagnes de mesures similaires ont été réalisées. Comme le montre le tableau 1-3, dans l'air intérieur du Japon, les concentrations moyennes en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en France. Il en est de même pour les concentrations mesurées aux Etats-Unis.

Le ratio intérieur / extérieur le plus important est celui du formaldéhyde au Japon (7,5). Toutefois, que ce soit aux Etats-Unis, au Japon ou en France ces ratios sont très nettement supérieurs à 1 pour les deux composés. D'après ces différents résultats, la contribution des sources intérieures de formaldéhyde et d'acétaldéhyde est donc majoritaire par rapport à la part de ces composés venant de l'extérieur.

Tableau 1-3 : *Concentrations médianes en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans l'air intérieur et extérieur de résidences au Japon (Ohura et al., 2006) et aux Etats Unis (Liu et al., 2006) en µg.m^{-3}.*

	Japon (n=25)		Ratio I/E	Etats-Unis (n=353)		Ratio I/E
	Intérieur	Extérieur		Intérieur	Extérieur	
Formaldéhyde	18,7	2,5	7,5	20,1	6,4	3,1
Acétaldéhyde	9,4	3,2	2,9	18,6	5,44	3,4

III.2. Les sources intérieures et les taux d'émission

Les sources d'aldéhydes en environnement intérieur sont très nombreuses. Elles englobent les matériaux de construction, les produits ménagers, l'utilisation de poêles à pétrole et à bois, la fumée de cigarettes, les photocopieurs… Toutefois, pour le formaldéhyde, les sources les plus importantes sont les bois agglomérés et contreplaqués, ainsi que les mousses isolantes à base de résine urée-formol. Cette résine est facilement hydrolysable en formaldéhyde, comme le montre le schéma réactionnel de la figure 1-4. Les taux d'émissions de ces matériaux sont souvent faibles mais durables dans le temps. Ils expliquent souvent des cas où les concentrations élevées de formaldéhyde sont observées dans des environnements intérieurs dans lesquels aucun matériau neuf n'a été introduit (Hun *et al*., 2010). Cependant, les taux d'émission de ces matériaux diminuent progressivement dans le temps. Wiglusz *et al*. (2002) ont montré que les émissions de formaldéhyde provenant de parquets stratifiés chauffés à 50°C étaient élevées et diminuaient rapidement avec le temps. En effet, en trois jours elles passaient de 400 µg.m^{-2}.h^{-1} à 200 µg.m^{-2}.h^{-1}, puis elles diminuaient plus lentement pour atteindre au bout de 20 jours 50 µg.m^{-2}.h^{-1}.

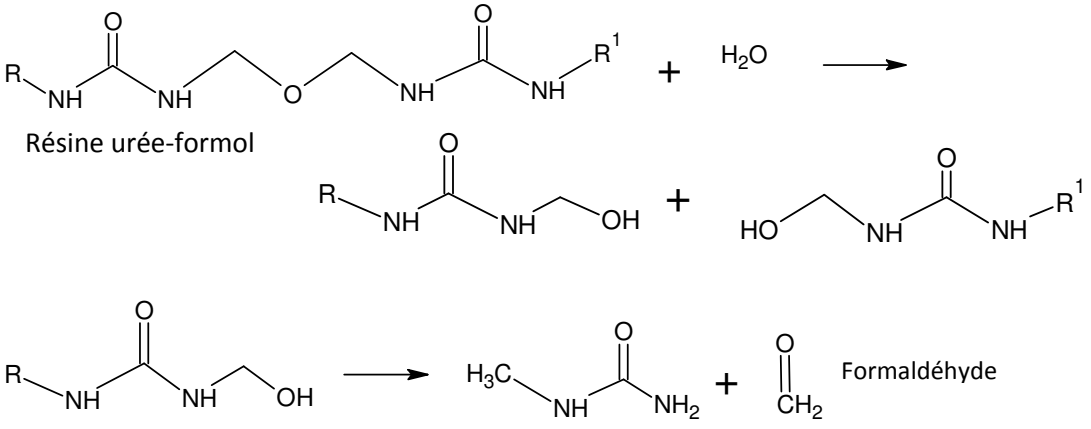


Figure 1-4 *: Hydrolyse de la résine urée-formol et génération de formaldéhyde (Source : Morrison, 2009).*

La fumée de cigarette est aussi une source importante d'aldéhydes. D'après Miyake et Shibamoto (1995), l'acétaldéhyde est le composé carbonylé le plus présent dans la fumée de 26 marques de cigarettes différentes. Hodgson *et al*. (1996) ont estimé que la contribution de la fumée de cigarette à la concentration en formaldéhyde représentait entre 57 et 84 % en zone fumeur des

cafétérias où les taux variaient entre 5 et 42 µg.m^{-3} quand 20 à 100 cigarettes étaient fumées (0,26 cigarettes.m^{-2}.h^{-1}).

En plus de ces émissions directes, il a été observé que les aldéhydes pouvaient être générés par des réactions chimiques impliquant des COV insaturés (terpènes) et de l'ozone. D'après Nicolas (2006), les émissions de matériaux sont modifiées en présence d'ozone. Certains composés sont détectés en concentration inférieure, comme le styrène ou les alcènes, d'autres en concentration nettement supérieure, notamment les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques qui sont des produits de réaction de l'ozone avec les COV insaturés émis par les matériaux. L'utilisation de produits ménagers en présence d'ozone génère également du formaldéhyde, augmentant la concentration intérieure d'environ 12 µg.m^{-3} (Singer *et al*., 2006 b).

Les concentrations intérieures d'aldéhydes dépendent donc des matériaux et de l'âge du bâtiment, du mobilier, et des habitudes des occupants (fumeur ou non, aération régulière).

***Tableau 1-4** : Quelques exemples de taux d'émission en formaldéhyde de produits et matériaux utilisés dans les bâtiments.*

Matériau	Taux de charge (m².m^{-3})	Taux d'émission (µg.m^{-2}.h^{-1})	Références
Aggloméré	2,16	450	Kim *et al*., 2006
Médium	2,16	330	
Produit en bois contenant de la résine urée-formaldéhyde	0,46	164 [2,7-1580]	Kelly *et al*., 1999
Peinture	1,04	326-663	
Produit en fibres de verre	0,87 – 1,04	16 - 32	

Hodgson *et al*. (2000) ont mesuré des taux moyens d'émission en formaldéhyde dans des maisons neuves compris entre 29 et 68 µg.m^{-2}.h^{-1}. Les taux d'émission des matériaux varient considérablement d'un support à l'autre (Tableau 1-4). En effet, Kelly *et al*. (1999) ont effectué des mesures sur 55 matériaux différents. Les taux d'émission de formaldéhyde varient de 1580 µg.m^{-2}.h^{-1} pour une plaque de contreplaqué à un taux inférieur à 2,7 µg.m^{-2}.h^{-1} pour du mélaminé.

De nombreuses valeurs de taux d'émission en formaldéhyde sont données dans la littérature, mais il est beaucoup plus difficile de trouver des valeurs pour l'acétaldéhyde, les taux d'émission des surfaces intérieures étant généralement beaucoup plus faibles. Toutefois, des taux d'émission variant entre 6 et 60 µg.m^{-2}.h^{-1} dans des maisons neuves ont été mesurés par Hodgson *et al* (2000). Pour une plaque d'aggloméré recouverte de mélaminé, le taux d'émission d'acétaldéhyde atteignait 39 µg.m^{-2}.h^{-1} en moyenne pour deux mesures réalisées (Hodgson *et al*., 2002).

IV Les techniques de mesure des COV dans l'air

Il existe plusieurs techniques de mesure des COV dans l'air nécessitant toutes une étape de préconcentration en raison des faibles teneurs en composés cibles. Après cette étape, les composés

piégés sont désorbés thermiquement ou chimiquement puis l'échantillon est analysé par chromatographie afin de séparer les nombreuses espèces rencontrées. Le choix de la technique de prélèvement et d'analyse est déterminé en fonction des propriétés physico-chimiques des composés ciblés et de la nature du milieu à échantillonner.

Les techniques « on-line » ou sur site permettent un prélèvement et une analyse directement sur le site, ne nécessitant donc pas de phase de stockage de l'échantillon. Les autres techniques de mesures nécessitent un stockage de l'échantillon. Les canisters échantillonnent un volume d'air et les échantillonneurs actifs ou passifs piègent les composés sur un support solide ou un support imprégné. L'échantillon prélevé est ensuite analysé au laboratoire. Ces méthodes sont décrites plus en détail dans les paragraphes suivants.

IV.1. Les analyseurs automatiques

Ce sont des chromatographes en phase gazeuse équipés d'un système automatisé permettant le prélèvement, la préconcentration, la désorption et l'analyse des composés. La préconcentration des composés se fait sur un tube contenant un ou plusieurs adsorbants selon la nature des COV visés. Ces analyseurs peuvent être équipés de différents types de détecteurs : généralement un détecteur à ionisation de flamme (FID), et plus rarement un spectromètre de masse.

Il existe plusieurs modèles d'analyseurs automatiques, ils produisent des mesures à une fréquence allant de 15 minutes à 1 heure (LCSQA, 2007). Ces analyseurs sont donc adaptés à la réalisation d'un suivi temporel des teneurs en COV. Ils permettent ainsi d'interpréter l'évolution des concentrations en relation avec les conditions météorologiques ou des données d'émission.

Cependant, les inconvénients principaux de ces appareils sont le coût d'équipement, le bruit (principalement pour une mesure dans des locaux), le choix de l'emplacement du matériel dans un endroit sécurisé, représentatif de la zone d'étude et alimenté en électricité et la difficulté de mise en œuvre du dispositif qui nécessite l'utilisation d'un gaz vecteur et d'un générateur d'air ou d'hydrogène pour alimenter le détecteur dans le cas du FID. De plus, certains de ces analyseurs ne permettent pas une couverture temporelle complète.

IV.2. Les échantillonneurs actifs

Pour ce type de prélèvement, l'air à analyser est aspiré à l'aide d'une pompe et d'un régulateur de débit massique dans un tube contenant un adsorbant sur lequel les composés sont piégés.

Les supports sont de natures variées. Ce sont des cartouches imprégnées de DNPH pour le prélèvement d'aldéhydes ou des adsorbants pour le prélèvement des hydrocarbonés. Ces adsorbants carbonés sont soit du charbon actif non spécifique mais non adapté à l'échantillonnage de composés polaires qu'il retient de façon irréversible, soit des noirs de carbone graphitisé qui sont des adsorbants inertes et non spécifiques, soit des tamis moléculaires qui sont particulièrement adaptés

pour le prélèvement de molécules très volatiles soit encore des polymères organiques (Ras *et al*., 2009). D'une manière générale, le choix des adsorbants dépend des composés à échantillonner, de leur volatilité et de leur affinité avec le matériau adsorbant.

Les tubes échantillonnés sont ensuite analysés au laboratoire. Les composés piégés, dans le cas des adsorbants carbonés, sont désorbés thermiquement ou extraits à l'aide d'un solvant, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse. Les cartouches de DNPH, sont quant à elles, éluées avec de l'acétonitrile et analysées par chromatographie liquide.

Les prélèvements actifs fournissent une mesure intégrée sur des pas de temps variant de 15 minutes à 24 heures. Ces techniques ont un faible coût de mise en œuvre, mais nécessitent une alimentation électrique pour la pompe et le régulateur de débit.

IV.3. Les canisters

Les canisters sont des conteneurs en acier inoxydable dont la paroi interne a été traitée de manière à la rendre inerte vis-à-vis de l'échantillon (Figure 1-5). Avant l'échantillonnage, le canister est nettoyé par injection puis pompage d'air épuré humide afin de saturer les sites d'adsorption présents sur les parois internes du canister qui pourraient potentiellement retenir une partie des COV échantillonnés. Le vide est ensuite créé à l'intérieur. Sur le terrain, le volume d'air est prélevé par simple ouverture de la vanne. Un régulateur de débit, placé à l'entrée du canister permet de moduler le débit de prélèvement de quelques secondes à 24 heures.



***Figure 1-5** : Schéma de principe du canister. (Source : Atmo-franche-comté, site web).*

Au laboratoire, une partie du volume d'air contenu dans le canister est aspiré vers un préconcentrateur sur lequel les COV sont adsorbés. Les composés sont ensuite désorbés thermiquement et analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Cette méthode permet de réaliser des mesures de composés très légers (éthane, acétylène…) et d'analyser plusieurs fois le même échantillon d'air. Trois mesures peuvent être réalisées sur un même canister. En revanche, les coûts d'équipement et de fonctionnement sont relativement élevés.

IV.4. Les échantillonneurs passifs

Lors de l'échantillonnage passif, les composés à analyser sont collectés par diffusion à travers une couche statique ou une membrane poreuse, contrairement à l'échantillonnage actif où les composés sont collectés à l'aide d'une pompe. L'échantillonneur est exposé à l'air ambiant, le polluant gazeux est transporté dans l'échantillonneur par diffusion moléculaire jusqu'à la surface de piégeage où il est retenu. Cette diffusion moléculaire est décrite par la première loi de Fick qui peut être énoncée de la manière suivante : un gradient de concentration du composé s'établit entre l'air ambiant et une surface de piégeage où la concentration de l'espèce tend vers 0 (effet du piégeage).

Les tubes passifs sont, en général, utilisés sur des durées d'exposition variant de 8 heures à plusieurs semaines. Ils fournissent donc une mesure intégrée dans le temps de la concentration et ne donne pas d'indication sur les fluctuations de la concentration pendant la période d'exposition.

Cependant, cette technique présente de nombreux avantages : elle est non bruyante et peut donc être utilisée facilement en air intérieur ou pour évaluer l'exposition individuelle des personnes. Elle est non spécifique, très simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas d'alimentation électrique. De plus, le coût du matériel de prélèvement est faible et il est souvent réutilisable, ce qui permet de multiplier les points de mesure (Seethapathy *et al*., 2008).

Il existe de nombreuses géométries d'échantillonneurs utilisant des supports de piégeage variés. Quatre types d'échantillonneurs passifs sont présentés ci-dessous, la microextraction sur phase solide, les badges, les tubes à diffusion et les échantillonneurs à symétrie radiale. La théorie de l'échantillonnage par diffusion est ensuite exposée et les paramètres influençant le débit d'échantillonnage sont détaillés.

IV.4.1 La microextraction sur phase solide (SPME)

La SPME (Solid Phase MicroExtraction) a été développée au début des années 1990 par l'équipe de Pawliszyn (Arthur et Pawliszyn, 1990). Cette technique a été développée initialement pour l'analyse de traces de COV dans l'eau, puis son domaine d'application s'est étendu aux sols, aux boissons, aux matériaux biologiques et finalement, depuis peu, à l'air. Un barreau de silice fondue recouvert d'une phase stationnaire est exposé dans l'environnement choisi (Figure 1-6). Le mode d'échantillonnage est passif et repose sur la diffusion des composés d'intérêts présents dans l'air, vers la fibre sur laquelle ils sont adsorbés ou absorbés selon la nature de la fibre. Le choix de la fibre utilisée dépend donc de la nature des composés ciblés.



***Figure 1-6** : Dispositif SPME (Source : Sigma-Aldrich, site web).*

Le dispositif est constitué d'une seringue de 20 cm de long se finissant par une aiguille protectrice en inox creuse et amovible. Celle-ci contient la fibre rétractable de quelques µm d'épaisseur et de 1 cm de long.

La fibre, après un prélèvement de quelques minutes, est placée directement dans l'injecteur classique d'un chromatographe de manière à thermodésorber les composés piégés à sa surface.

Cette technique est facile à mettre en œuvre, a un faible coût et ne nécessite pas de dispositif de thermodésorption, l'aiguille protégeant la fibre permettant de percer le septum d'un injecteur classique. De plus, pour la mesure de BTEX, de très faibles limites de détection, inférieure à 1 $\mu g.m^{-3}$ son atteintes pour de courtes durées d'exposition, allant de 2 à 24 heures (Elke *et al*., 1998 ; Koziel *et al*., 1999). Par contre, cette technique est limitée par des phénomènes d'adsorption compétitive des composés (Tuduri *et al*., 2002).

IV.4.2 Les tubes à diffusion

L'échantillonnage des composés sur les tubes axiaux se fait selon un axe perpendiculaire à la surface de piégeage. Ces tubes se caractérisent par une surface d'échantillonnage réduite et un parcours de diffusion long. Par conséquent, ils sont généralement utilisés pour de longues durées de prélèvement allant d'un jour à deux semaines en raison de leur faible débit d'échantillonnage de l'ordre de $6x10^{-5}$ $m^3.s^{-1}$ soit 1 $mL.min^{-1}$. Les composés organiques piégés sont ensuite thermodésorbés ou extraits par désorption chimique.

Le tube Perkin Elmer est le plus couramment utilisé pour la mesure des COV (Figure 1-7). Ce tube est composé d'un adsorbant thermodésorbable inséré dans un tube en acier inoxydable.

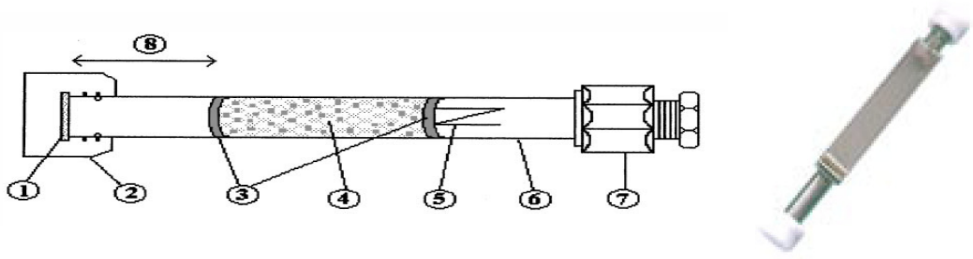


Figure 1-7*: Tube Perkin Elmer (1 : grille de diffusion en acier, 2 : capsule de diffusion, 3 : grille de maintien, 4 : adsorbant, 5 : ressort de maintien, 6 : corps du tube, 7 : écrou Swagelock, 8 : parcours de diffusion).*

Ce tube a d'abord été développé pour la mesure du benzène (Brown *et al*., 1981), et par la suite du toluène et des xylènes. Il a ensuite été utilisé pour la mesure des COV en air intérieur avec comme adsorbant du Tenax TA (Brown *et al*., 1992). Avec cet adsorbant, les mesures de toluène, xylènes et de décane par tubes passifs sont en accord avec celles mesurées avec une méthode de prélèvement actif mis en parallèle.

IV.4.3 Les badges

Les échantillonneurs de type badge ont été développés pour l'évaluation de l'exposition individuelle aux COV dans les ambiances de travail en vue de mesurer des concentrations élevées proches ou dépassant les Valeurs Limite d'Exposition Professionnelle (VLEP).

Ces badges contiennent un lit de charbon actif maintenu entre une embase et une grille métallique. Une membrane poreuse est ajoutée au-dessus pour atténuer les effets de la vitesse du vent sur l'échantillonnage. Leur surface d'échantillonnage étant importante et leur longueur de diffusion réduite, ils peuvent être utilisés pour des durées d'exposition courtes, de quelques minutes à quelques heures, à des concentrations de l'ordre du $\mu g.m^{-3}$. En effet, leurs débits d'échantillonnage sont de l'ordre de $6x10^{-5}$ à $6x10^{-4}$ $m^3.s^{-1}$ (de 1 à 10 $mL.min^{-1}$). Les composés organiques piégés sont extraits à l'aide d'un solvant et analysés par chromatographie en phase gazeuse, la géométrie de ces préleveurs ne leur permettant pas d'être thermodésorbables.



Badge Gabie® Badge 3M®

***Figure 1-8** : Photographie de deux badges.*

Des tests ont été effectués afin de comparer les résultats obtenus à l'aide des deux badges présentés en figure 1-8 et d'une méthode de référence (prélèvement actif sur cartouche d'adsorbant). Une bonne corrélation est obtenue entre les mesures du badge Gabie et celles de la méthode de référence même si les résultats obtenus sont légèrement plus élevés que ceux de la méthode de référence (Delcourt et Sandino, 2000 a). Le badge 3M, quant à lui, a tendance à sous estimer systématiquement les concentrations par rapport à la méthode de référence (Delcourt et Sandino, 2000 b). Globalement, les résultats de ces tests montrent une bonne concordance entre les mesures réalisées à l'aide de ces deux badges dans des atmosphères de travail complexes contenant plusieurs polluants (Delcourt et Sandino, 2000 b).

IV.4.4 L'échantillonneur à symétrie radiale

Les échantillonneurs à symétrie radiale sont constitués d'une membrane poreuse cylindrique dans laquelle est insérée une cartouche en acier inoxydable contenant un adsorbant thermodésorbable ou désorbable chimiquement. La diffusion des composés se fait sur toute la

circonférence et toute la longueur de la membrane d'une façon radiale. Cet échantillonneur permet de réaliser des expositions d'une durée allant de 8 heures à 14 jours.

Ce tube à symétrie radiale a deux avantages principaux par rapport aux échantillonneurs décrits précédemment, à savoir un débit d'échantillonnage important de l'ordre de $6x10^{-4}$ à $6x10^{-3}$ $m^3.s^{-1}$ (de 10 à 100 $mL.min^{-1}$), comme les badges, et la possibilité d'être thermodésorbés, comme les tubes axiaux.

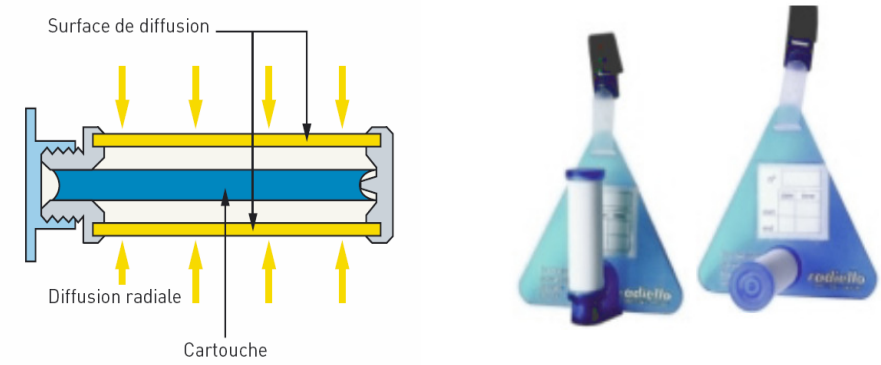


***Figure 1-9** : Tube Radiello®, Schéma (gauche), photographie présentant le corps diffusif et le support (droite).*

Le tube Radiello (Figure 1-9) a été développé en 1996 pour la mesure des BTEX (Cocheo *et al.*, 1996) (Pennequin-Cardinal *et al.*, 2005). Les mesures effectuées avec ce tube Radiello ont une répétabilité inférieure à 10 % pour les BTEX, quelque soit la durée d'échantillonnage (Cocheo *et al.*, 2008). De plus, pour le benzène, l'incertitude relative étendue a été évaluée à moins de 20 % par rapport à la méthode de référence (Cocheo *et al.*, 2008).

IV.4.5 Théorie du prélèvement par diffusion

(1) La diffusion dans un tube axial et radial

Le flux unidirectionnel d'un composé (F en $\mu g.m^{-2}.s^{-1}$) dans une colonne d'air s'écrit (équation 1-4) :

$$F = -D \times \frac{\partial C}{\partial x} \qquad [1\text{-}4]$$

où D est le coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air en $m^2.s^{-1}$, C est la concentration du composé dans la colonne d'air en $\mu g.m^{-3}$ et $\frac{\partial C}{\partial x}$ est le gradient de concentration du composé le long du parcours de diffusion l.

L'équation décrivant la variation dans le temps de la concentration dans l'échantillonneur passif est donnée par la seconde loi de Fick (équation 1-5) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad [1\text{-}5]$$

dans laquelle t est la durée d'échantillonnage en s.

Si la concentration dans la zone de diffusion est indépendante du temps, cette équation est simplifiée :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0 \qquad [1\text{-}6]$$

La quantité de composé collectée, *m* (µg), sur la surface de piégeage au cours du temps *t* (s), au travers d'un cylindre de section interne *S* (m²) est obtenue par la relation suivante (équation 1-7) :

$$m = F \times S \times t \qquad [1\text{-}7]$$

et

$$\frac{dm}{dt} = -DS\frac{dC}{dl} \qquad [1\text{-}8]$$

où *l* est la longueur du parcours de diffusion en m.

Par intégration de l'équation 1-8 ci-dessus, la masse de composé captée est obtenue (équation 1-9) :

$$m = D \times \frac{S}{l} \times (C - C_a) \times t \qquad [1\text{-}9]$$

où C_a est la concentration en composé gazeux au voisinage de la surface d'échantillonnage (µg.m^{-3}) et *C* est la concentration en composé gazeux dans l'air ambiant (µg.m^{-3}).

En considérant que l'efficacité de piégeage de la surface d'échantillonnage est de 100 %, la concentration C_a peut être considérée comme égale à 0. L'équation 1-9 devient donc (équation 1-10) :

$$m = D \times \frac{S}{l} \times C \times t \qquad [1\text{-}10]$$

A partir de cette équation, il est alors possible de calculer le débit d'échantillonnage $D_{éch}$ (m^3.s^{-1}) (équation 1-11) :

$$D_{éch} = \frac{DS}{l} = \frac{m}{C \times t} \qquad [1\text{-}11]$$

Une différence existe entre le débit d'échantillonnage d'une méthode passive et celui d'un prélèvement actif. Le débit d'échantillonnage passif est un flux de composés alors que, dans le cas d'un système actif, c'est un débit d'air. Le débit d'échantillonnage d'un préleveur passif dépend de la géométrie du capteur ainsi que du coefficient de diffusion moléculaire du composé cible dans l'air.

Pour un temps d'exposition donné, plus le débit d'échantillonnage est élevé, plus la masse collectée est importante.

En ce qui concerne les composés étudiés dans ce travail, le coefficient de diffusion moléculaire du formaldéhyde dans l'air fut évalué à 1,58.10^{-5} m².s^{-1} par Shinohara *et al*. (2007) et celui de l'acétaldéhyde à 1,67.10^{-5} m².s^{-1} (Uchiyama *et al*., 2004).

Dans le cas d'un échantillonneur axial, la surface de piégeage est définie comme étant πr^2, avec *r* le rayon interne du cylindre (figure 1-10). La quantité de polluant collectée par un échantillonneur à symétrie axiale est alors calculée à partir de l'équation 1-12 suivante :

$$m = D \times \frac{\pi r^2}{l} \times C \times t \qquad [1\text{-}12]$$

et son débit d'échantillonnage est :

$$D_{éch} = D \frac{\pi r^2}{l} \qquad [1\text{-}13]$$

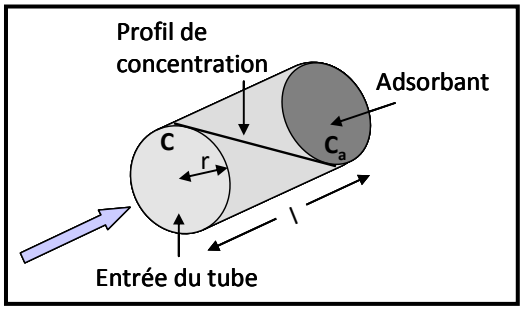


***Figure 1-10** : Schéma de principe de la diffusion à travers un tube axial.*

Dans le cas d'un échantillonneur à symétrie radiale, la surface d'échantillonnage correspond à l'aire d'un cylindre à savoir $2\pi hr$ dans laquelle *h* et *r* sont respectivement la longueur et le rayon du corps diffusif (figure 1-11) et l'équation 1-8 dérivée de la loi de Fick devient (équation 1-14) :

$$\frac{dm}{dt} = -D 2\pi hr \frac{dC}{dr} \qquad [1\text{-}14]$$

L'intégration de cette relation du rayon *r* à celui de la surface adsorbante r_a donne alors (équation 1-15) :

$$m = -D \frac{2\pi h}{\ln \frac{r}{r_a}} \times (C - C_a) \times t \qquad [1\text{-}15]$$

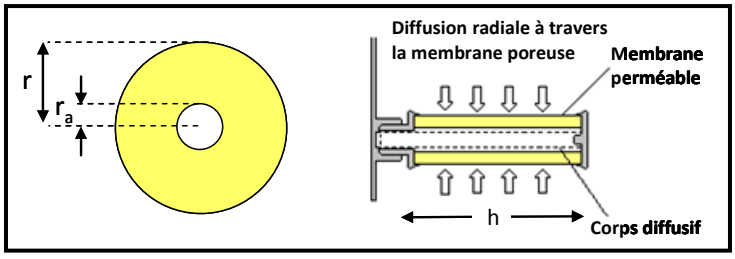


***Figure 1-11** : Schéma de principe de la diffusion à travers un tube radial.*

Dans le cas du tube Radiello, il faut prendre en compte le parcours des molécules à travers la membrane poreuse en polyéthylène. Chaque pore peut se définir comme l'ouverture d'un canal reliant l'intérieur et l'extérieur du cylindre. L'épaisseur de la membrane n'est pas égale au parcours de diffusion en raison de la tortuosité des canaux. Le parcours de diffusion effectif n'est donc pas égal à $(r\text{-}r_a)$ mais à $(r_d\text{-}r_a)$ où r_d est le rayon de la surface diffusante, longueur tenant compte de la tortuosité de la membrane.

Il faut aussi prendre en compte la porosité de la membrane θ. La surface d'échantillonnage effective à prendre en compte n'est alors pas S mais (S x θ).

En considérant que l'efficacité de piégeage au voisinage de la surface d'échantillonnage est de 100 %, la concentration C_a peut être considérée égale à 0. Le débit d'échantillonnage pour un échantillonneur radial s'écrit alors (équation 1-16) :

$$D_{éch} = D \times \frac{2\pi r}{\ln \frac{r_d}{r_a}} \times \theta = \frac{m}{C \times t} \qquad [1\text{-}16]$$

La concentration en composé cible est donc obtenue à partir de la masse de composé captée sur le tube à symétrie axiale ou radiale et du débit d'échantillonnage du composé d'intérêt de ce tube déterminé expérimentalement au laboratoire.

(2) La diffusion dans le cas de la fibre SPME

Pour la fibre SPME, la quantification se fait grâce à des courbes d'étalonnage *m=f(Cxt)* dont l'allure est donnée ci-dessous (figure 1-12). La quantité adsorbée *m* dépend de la concentration du composé dans l'air et du temps d'exposition de la fibre.

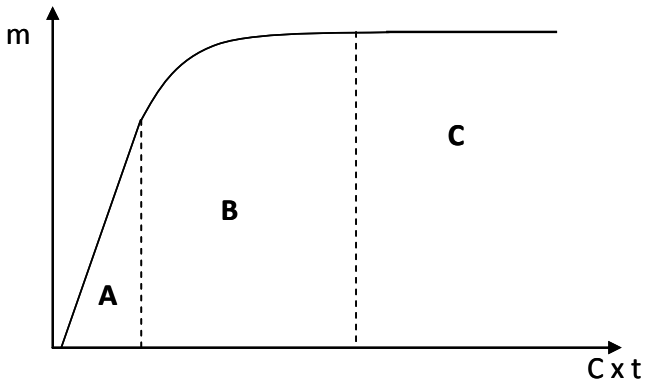


***Figure 1-12** : Evolution de la quantité de composé adsorbée m en fonction du temps et de la concentration (cas d'une fibre SPME).*

La zone A correspond au domaine d'application de la première loi de Fick. Dans zone B, le flux de composés adsorbés diminuent. Ce flux diffusif décroît en raison de la saturation des sites d'adsorption à la surface de la fibre. La quantification des composés n'est plus possible. Et enfin la zone C représente l'établissement d'un état d'équilibre entre l'adsorbant et le gaz. La quantité adsorbée *m* n'est plus dépendante ni du temps d'exposition *t*, ni de la concentration *C*.

V Les techniques de mesure des taux d'émission

Un taux d'émission est la quantité d'un composé émis par un matériau par unité de surface et unité de temps. Il existe plusieurs méthodes de mesure des taux d'émission, certaines mettant en

œuvre des prélèvements actifs (méthode de référence) et d'autres développés plus récemment utilisant l'échantillonnage passif. Ces méthodes sont présentées dans les paragraphes suivants.

V.1. Méthodes dynamiques par prélèvements actifs

Il existe plusieurs méthodes de mesures des taux d'émission. Deux d'entre elles font l'objet d'une norme internationale, la chambre d'essai d'émission et la cellule d'essai d'émission (ou cellule FLEC pour Field and Laboratory Emission Cell) (ISO 16000-9, 2006 et ISO 16000-10, 2006).

V.1.1 Chambre d'essai d'émission

Le principe des essais en chambre d'essai d'émission est décrit dans la norme ISO 16000-9. Ces essais permettent la détermination du taux d'émission par unité de surface des COV émis par des produits de construction ou d'ameublement. Ils sont effectués dans des conditions constantes de température, d'humidité relative et de taux de renouvellement d'air typiquement rencontrées dans les environnements intérieurs (Température = 23°C, Humidité relative = 50 % et le taux de renouvellement d'air= 0,5 h^{-1}).

A partir de la mesure de la concentration dans l'air de la chambre d'essai d'émission, du débit d'air à l'entrée de l'enceinte et de la surface de l'échantillon placé dans l'enceinte, il est possible de déterminer les taux d'émission spécifiques par unité de surface des COV émis par le produit testé.



***Figure 1-13** : Chambres d'essai d'émission cylindrique utilisées à l'école des Mines.*

Les chambres d'essai d'émission sont généralement de forme cylindrique, annulaire ou rectangulaire (Figure 1-13).

Le taux d'émission du matériau placé dans l'enceinte est déterminé en appliquant l'équation 1-17 suivante :

$$T = \frac{C_{ch} \times a \times V_{ch}}{S_{ech}} \quad [1\text{-}17]$$

Où T est le taux d'émission (µg.m^{-2}.h^{-1}), C_{ch} est la concentration en composé dans la chambre d'essai d'émission en µg.m^{-3}, a est le taux de renouvellement d'air en h^{-1}, V_{ch} est le volume de la chambre d'essai d'émission (m^3) et $S_{ech,}$ est la surface de l'échantillon exposé (m²).

Le taux de renouvellement d'air se définit comme le rapport entre le débit d'air entrant dans la chambre d'exposition, exprimé en m^3.h^{-1} et le volume de la chambre d'essai d'émission exprimé en m^3. Ce taux conditionne la concentration des composés dans la chambre d'essai d'émission ainsi que leurs temps de séjour.

V.1.2 Cellule d'émission FLEC

Ce système permet d'échantillonner les matériaux selon la norme ISO 16000-10 relative au dosage de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement.

La cellule d'émission FLEC® "Field and Laboratory Emission Cell" est un équipement portable. Son diamètre interne est de 150 mm et son volume de 0,035 L. La cellule est circulaire et l'échantillon à examiner constitue le fond de l'appareillage (figure 1-14). Les matériaux testés doivent donc présenter une surface plane et homogène (Risholm-Sundman, 1999).

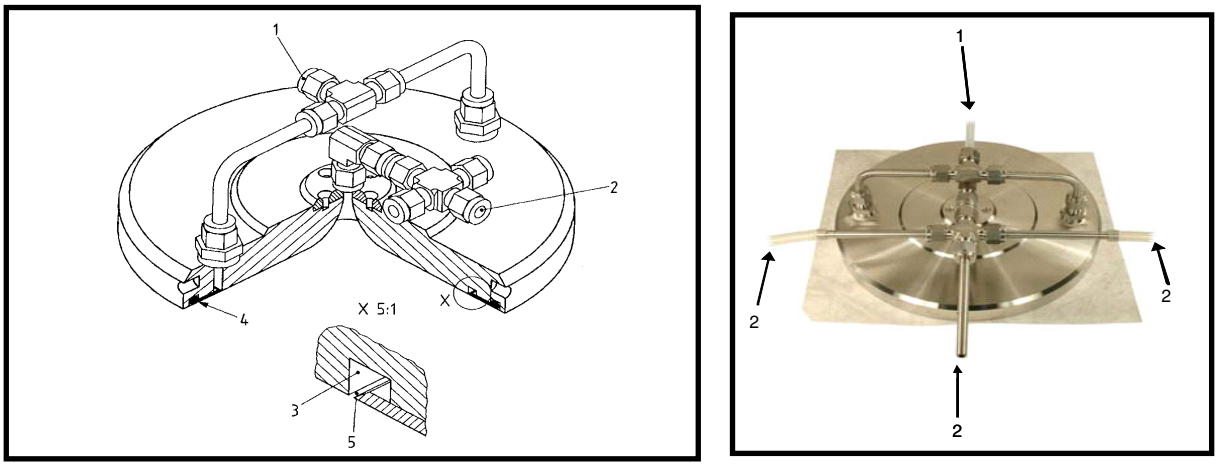
De l'air épuré est injecté à un débit contrôlé à la circonférence de la cellule. Le débit d'alimentation en air ainsi que le taux d'humidité, la vitesse de l'air, et la température sont régulés et mesurés en continue lors de l'essai. La forme de la cellule est conçue pour que la vitesse de l'air soit identique sur toute la surface échantillonnée car c'est un paramètre important influençant l'émission des surfaces (Uhde *et al*., 1998).

Le prélèvement s'effectue au centre de la cellule au niveau de la sortie d'air. Le prélèvement se fait en mode actif à l'aide d'un régulateur de débit et d'une pompe. Il débute lorsque le volume d'air dans la cellule a été renouvelé un grand nombre de fois.

Le taux d'émission du matériau échantillonné est déterminé à partir de la concentration du composé mesurée dans la cellule FLEC en appliquant l'équation suivante (équation 1-18) :

$$T = \frac{C_{FLEC} \times D_{air}}{S_{FLEC}} \quad [1\text{-}18]$$

où C_{FLEC} est la concentration dans la cellule en µg.m^{-3}, D_{air} est le débit d'air dans la cellule en m^3.h^{-1} et S_{FLEC} est la surface échantillonnée en m² (0,00017 m²).



1 : entrée d'air, 2 : sortie d'air, 3 : canal, 4 : matériau d'étanchéité, 5 : fente

***Figure 1-14** : Cellule FLEC.*

Cette méthode de prélèvement permet des mesures *in-situ* lorsque les surfaces à échantillonner sont planes et lisses. Lorsque le matériau à échantillonner ne permet pas de faire une mesure directe à cause d'une surface du produit trop irrégulière ou d'une forme inadaptée, celui-ci est placé dans un support d'éprouvette d'essai adapté, étanche à l'air. Le taux d'émission est alors déterminé à partir de la mesure de la concentration dans l'éprouvette d'essai (cette enceinte jouant le rôle de cellule d'émission).

Cependant, la méthode FLEC nécessite un équipement assez lourd (générateur ou bouteille d'air zéro, pompe, RDM), difficile à mettre en place sur site, limitant par conséquent, la possibilité de multiplier les points de mesure.

V.2. Méthodes statiques par prélèvement passif

L'échantillonnage passif des émissions d'un matériau est défini comme un flux libre de molécules d'une surface émettrice jusqu'à un support de prélèvement dans un volume d'air statique. C'est-à-dire que l'échantillonnage se fait par diffusion, le polluant est piégé sur la surface d'échantillonnage, puis la masse de composé captée est mesurée au laboratoire.

V.2.1 Couplage FLEC-SPME

Cette nouvelle méthode de mesure des taux d'émission, développée dans le cadre de la thèse de Jérôme Nicolle (Nicolle *et al*., 2008b), se compose d'une cellule FLEC dans laquelle est insérée une fibre SPME (Figure 1-15). Cette cellule est posée sur le matériau à échantillonner. Après une phase de balayage de la cellule avec de l'air épuré et une phase de stabilisation, la fibre est insérée dans la cellule. Le prélèvement est réalisé en mode statique ; les molécules diffusent de la phase gazeuse vers la fibre. La fibre est ensuite placée directement dans un injecteur classique de chromatographie gazeuse pour être thermodésorbée.

A partir de cette analyse, une concentration d'émission (CE en $mg.m^{-3}$) est obtenue. Cette concentration est considérée comme égale à la concentration du composé dans l'air à la surface du matériau (C_s) et cette concentration est directement proportionnelle au taux d'émission d'après les équations 1-1 à 1-3, ce qui permet d'en déterminer un taux d'émission.

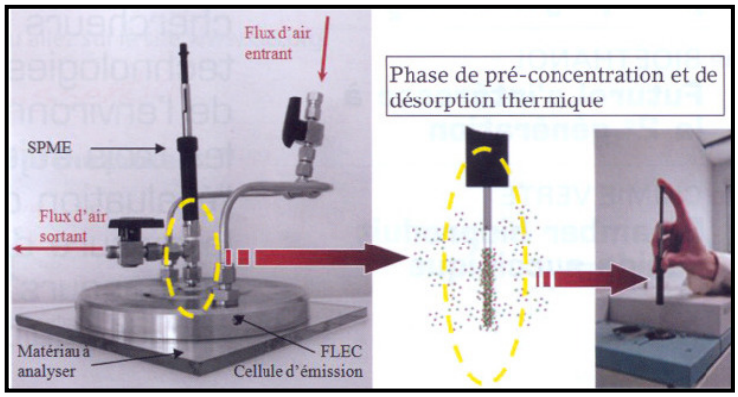


***Figure 1-15** : Principe de l'utilisation de la microextraction sur phase solide couplée à une cellule d'émission (extrait de : Nicolle et al., 2008a)*

Cette technique permet un échantillonnage sur des courtes durées, de l'ordre de 20min. De plus, elle a été développée pour l'identification et la quantification de 14 COV (acide acétique, méthyl vinyl cétone, méthyl métacrylate, hexanal, styrène, α-pinène, benzaldéhyde, n-décane, 2-éthyl-1-hexanol, toluène, acétone, cyclohexanone, butanol et éthanol) avec des limites de détection inférieurs à 10 $\mu g.m^{-3}$, ce qui est en dessous des concentrations d'émission limites des matériaux recommandées par l'AFSSET.

V.2.2 Emission cell for simultaneous multi-sampling (ECSMS)

Cette cellule (Figure 1-16) est composée d'une boîte en forme de cloche en acier inoxydable de 300 cm^3 munie d'un joint en polyéthylène dans laquelle est placé un tube passif à symétrie radiale contenant du gel de silice imprégné de DNPH pour l'échantillonnage des aldéhydes maintenue dans la boîte à l'aide d'un aimant. Un poids de 500 g est placé sur l'échantillonneur durant le prélèvement afin d'améliorer l'étanchéité du système.

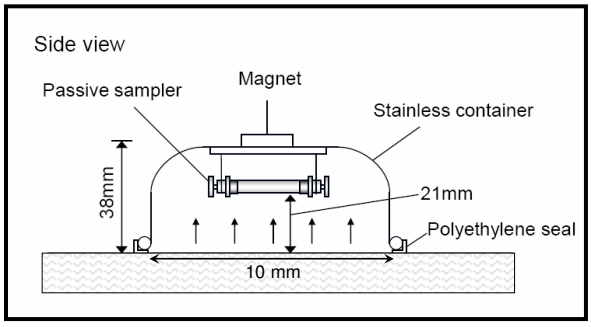


***Figure 1-16** : Schéma du préleveur multi-composés (Source : Yamashita et al., 2010).*

Cet échantillonneur a été principalement développé pour la mesure des émissions de formaldéhyde, mais quelques tests en laboratoire ont aussi été effectués pour l'acétaldéhyde, l'acétone et l'hexanal.

Quatre séries de mesures des émissions de formaldéhyde sur un meuble en aggloméré ont été effectuées à 6, 11, 16 et 21 mm. Ces mesures ont une répétabilité satisfaisante inférieure à 10 %. Cependant, ce test n'a été effectué que sur un seul matériau ce qui semble insuffisant pour choisir une hauteur de diffusion. L'état d'avancement du développement apparaît limité et mériterait d'autres essais pour rendre ce dispositif opérationnel pour des mesures sur site.

V.2.3 Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS)

Le principe de cet échantillonneur est basé sur une réaction enzymatique et une mesure de la réflectance (Shinohara *et al*., 2008). Il permet une mesure du taux d'émission du formaldéhyde des matériaux avec une durée d'exposition de 30 minutes. La couleur évolue du blanc au rouge en fonction de la quantité de formaldéhyde échantillonnée, ce qui permet aussi une estimation visuelle des taux émis.

Il est constitué d'une boîte en polyéthylène téréphtalate (PET) de 23 mm de diamètre externe, 18 mm de diamètre interne, de 1,6 mm de hauteur interne. Au centre de la boîte, un trou de 5 mm permet de placer une feuille imprégnée de l'enzyme. Cette feuille est entourée d'un filtre en fibres de verre retenant de l'eau (Figure 1-17), car l'activité enzymatique n'est pas stable sans le maintien d'une quantité d'eau sur le support.

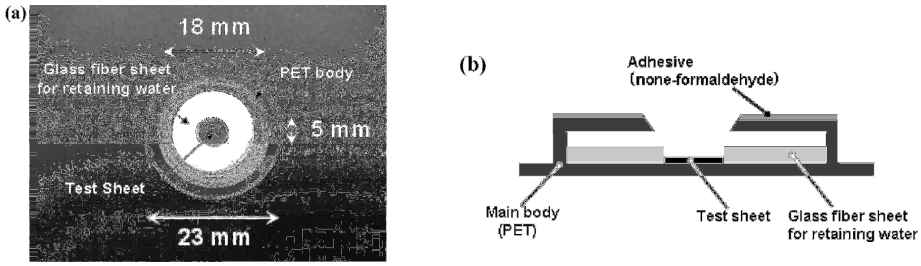


***Figure 1-17** : Détecteur colorimétrique pour la mesure du formaldéhyde : (a) photographie et (b) schéma (Source : Shinohara et al., 2008).*

Ce préleveur est sélectif au formaldéhyde grâce à la réaction enzymatique. Les réactifs utilisés sont le formaldéhyde déshydrogénase, le dinucléotide adénine nicotinamide (NAD), le 2-(p-iodophenyl)-3-(p-nitrophényl)-5-phényltétrazolium chloride (INT) et la diaphorase qui sont imprégnés sur le filtre en fibres de verre avant l'exposition.

$$HCHO_n + {}_nNAD^+{}_n + H_2O \xrightarrow{\text{Formaldéhyde déshydrogénase}} HCOOC_n + {}_nNADH_n + {}_nH^+$$

$$NADH_n + {}_nINT_n + {}_nH^+ \xrightarrow{\text{Diaphorase}} NAD_n + {}_n\text{Forazan}$$

La réponse de la réflectance, qui correspond à la couleur du préleveur, est corrélée linéairement avec la concentration de formaldéhyde en solution aqueuse jusqu'à 28 $\mu g.mL^{-1}$. Le coefficient de variation de la réponse du capteur pour une même concentration (N=7) est de moins de 10 % pour une gamme de concentration allant de 1 à 28 $\mu g.mL^{-1}$ et la réponse de la mesure de réflectance pour le même capteur (N=4) est de moins de 6 % (1-28 $\mu g.mL^{-1}$). Le taux d'émission du matériau échantillonné est calculé à partir de l'équation de droites d'étalonnage mettant en relation les taux d'émission de plaques d'aggloméré mesurés par la méthode du dessiccateur ou par la méthode de la chambre d'essai d'émission avec la réponse du capteur mesurée par réflectance.

Toutefois le développement de cette méthode est encore limité. En effet, les tests ont concerné un préleveur ayant une hauteur de prélèvement de 28 mm pour une durée d'exposition de 30 min. De plus, un seul matériau a été testé. Cependant, la lecture colorimétrique a un fort intérêt car la mesure pourrait se faire directement sur site sans analyse en laboratoire par un examen visuel ou par une mesure à l'aide d'un spectrophotomètre portable.

V.2.4 Passive Flux Sampler (PFS)

Shinohara *et al*., (2007) ont mis au point un échantillonneur passif pour la mesure des taux d'émission en formaldéhyde en environnement intérieur reposant sur une réaction chimique entre les aldéhydes émis et la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH).

Cet échantillonneur est constitué d'une boîte de pétri de 36 mm de diamètre interne et de 10 ou 28 mm de hauteur (Figure 1-18).

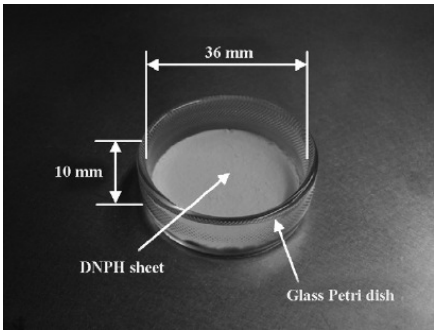


***Figure 1-18** : Echantillonneur passif pour la mesure des taux d'émission de formaldéhyde (Source : Shinohara et al., 2007).*

Un filtre en fibre de verre imprégné de 2,4-DNPH est placé au fond de la boîte. En effet, les aldéhydes diffusent dans la boîte de pétri et réagissent sur le filtre avec la 2,4-DNPH pour former des hydrazones stables selon la réaction présentée dans la figure 1-19. La durée de prélèvement varie de 2 à 24 heures.

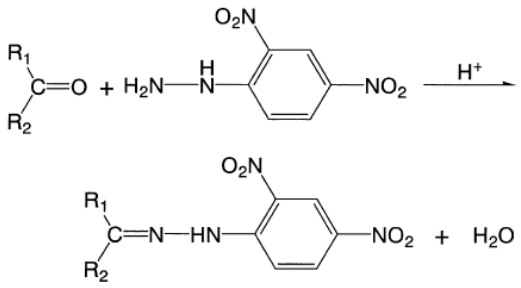


***Figure 1-19** : Réaction des composés carbonylés avec la 2,4-DNPH.*

Les hydrazones sont extraites avec de l'acétonitrile et analysés par HPLC couplée à un détecteur à barrettes de diode à la longueur d'onde de 365 nm. La limite de détection de cette méthode a été évaluée à 3,71 et 0,93 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour des expositions de 2 et 8 h, respectivement. Dans cette étude un seul matériau a été utilisé pour comparer la réponse du capteur par rapport à une méthode de référence. De plus seules deux hauteurs de prélèvement ont été utilisées. Enfin, l'influence de la température sur la réponse du capteur n'a pas été étudiée. Ce capteur a été utilisé dans une maison témoin dans le but de rechercher les sources d'émission intérieures, mais les taux d'émission mesurés n'ont pas été utilisés pour calculer la concentration dans la pièce.

VI Contrôle des émissions de matériaux

VI.1. Etiquetage des émissions de matériaux de construction

A la suite des engagements pris par le gouvernement lors des tables rondes du Grenelle de l'environnement, les ministères en charge de la santé et de l'écologie ont été chargé d'élaborer le second Plan National Santé Environnement (PNSE2) pour la période 2009-2013. Il a été adopté le 24 juin 2009 et s'inscrit dans la continuité du premier plan national santé environnement.

Le premier PNSE a été établi pour la période 2004-2008 et rassemblait les actions que le gouvernement allait mettre en œuvre pour réduire les atteintes à la santé des français, liées à la dégradation de l'environnement (air, eau, produits chimiques). L'objectif assigné au PNSE était d'identifier les actions réalisables ou urgentes à engager à court terme et de créer, par la définition de grandes orientations, une dynamique visant à prendre en compte la santé environnementale dans les politiques publiques de façon pérenne. Le PNSE 1 comportait 45 actions dont 12 actions prioritaires. Parmi ces actions prioritaires, deux portaient sur la qualité de l'air intérieur. La première était de mieux connaître les déterminants de la qualité de l'air intérieur et de renforcer la réglementation dans le but de mieux identifier les sources principales d'exposition des populations aux polluants intérieurs. Le but étant à terme de proposer des mesures de prévention et de réduction de ces expositions. La seconde mesure était de mettre en place un étiquetage des caractéristiques sanitaires et environnementales des matériaux de construction. Une méthodologie d'évaluation des émissions a donc été mise en place pour les émissions de COV et de formaldéhyde

(protocole AFSSET). L'objectif de cette mesure était de parvenir en 2010 à un étiquetage de 50 % des produits de construction mis sur le marché.

Lors de l'élaboration du PNSE2, d'autres mesures ont donc été proposées dans la continuité des précédentes. L'action 7 vise à limiter les sources de pollution à l'intérieur des bâtiments. Pour cela, elle interdit l'utilisation de substances classées cancérigènes, mutagènes ou reprotoxiques de catégories 1 et 2 dans les produits de construction et de décoration. Elle met en place un étiquetage relatif aux émissions de COV et de formaldéhyde de tous les produits en contact avec l'air à partir du 1er janvier 2011 et pour tous les autres à partir du 1er janvier 2012. Et enfin, elle vise à poursuivre l'identification des substances à considérer et de la contribution des différentes sources à la qualité de l'air intérieur.

VI.2. Protocole de mesure de l'AFSSET des émissions de COV par les produits de construction

Le protocole de mesure élaboré par l'AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail) répond à l'objectif du PNSE de mise en place d'un étiquetage relatif aux émissions de COV et de formaldéhyde. Il repose sur deux systèmes de qualification des produits de construction sur la base de leurs émissions considérés par les experts comme les plus complets : le protocole européen de l'European Collaborative Action(ECA) et le protocole allemand de l'Ausschuss zur gesundheitlichen bewertung von Bauprodukten (AgBB).

Le principe commun de ces protocoles est :

- De déterminer les facteurs d'émission des COV après 1, 3 et 28 jours de conditionnement en chambre ou en cellule d'essai d'émission.
- D'évaluer les concentrations d'exposition des COV dans une pièce « témoin » en utilisant un modèle simplifié tenant compte du taux de charge du produit et des conditions de ventilation.
- De réaliser une estimation de l'impact sur la santé des concentrations d'exposition des COV dans l'air intérieur en se basant sur les valeurs limites d'émission définies dans chacun des protocoles.
- D'effectuer une évaluation sensorielle des émissions des produits de construction.

L'objectif de ce protocole est de disposer d'un outil permettant de comparer différents matériaux de gammes identiques en intégrant des considérations sanitaires (AFSSET, 2009).

Il est basé sur le conditionnement d'éprouvettes de produits de construction solides en chambre d'essai d'émission (NF EN ISO 16000-9) ou en cellule d'essai d'émission (NF EN ISO 16000-10) selon la partie 11 de la norme ISO 16000 relative à l'échantillonnage, à la conservation et à la préparation d'échantillon pour essai de dosage de l'émission de composés organiques volatils.

***Tableau 1-5** : Protocole résumé proposé par l'AFSSET pour la qualification des émissions de COV par des matériaux de construction par rapport aux modifications apportées aux protocoles existants.*

Jours	Paramètres	ECA (1997)	AgBB (2003/2005)	AFSSET (2006)
1	cancérogènes C1 : benzène et CVM	$[COV]_{ci} \cdot RU \leq 10^{-4}$ soit [benzène] ≤ 25 µg.m^{-3} et [CVM] ≤ 100 µg.m^{-3}	/	Non retenu
3	TVOC	5 000 µg.m^{-3}	10 000 µg.m^{-3}	10 000 µg.m^{-3}
3	Σ cancérogènes* C1, C2	/	10 µg.m^{-3}	10 µg.m^{-3} (et M1, M2)
28	TVOC	200 µg.m^{-3}	1 000 µg.m^{-3}	1 000 µg.m^{-3}
28	Σ SVOC	/	100 µg.m^{-3}	Non retenu
28	cancérogènes C1 : benzène et CVM	$[COV]_{ci} \cdot RU \leq 10^{-5}$ soit [benzène] ≤ 2,5 µg.m^{-3} et [CVM] ≤ 10 µg.m^{-3}	/	Non retenu
28	Σ cancérogènes* C1, C2	/	1 µg.m^{-3}	1 µg.m^{-3}
28	R	$\Sigma [COV]_i / LCI_i < 1$	$\Sigma [COV]_i / NIK_i < 1$	$\Sigma [COV]_i / CLI_i < 1$
28	$\Sigma [COV]_{ni}$	20 µg.m^{-3}	100 µg.m^{-3}	100 µg.m^{-3}

*(*cancérogènes mesurables selon la méthode d'essai normalisée NF ISO 16000-6)*

Les trois catégories de substances cancérogènes (C), mutagènes (M), et reprotoxiques (R) sont déterminées en fonction du degré de connaissance et de certitude que l'on a sur la substance ou la préparation :

- CMR de catégorie 1 : composé cancérigène, mutagène ou reprotoxique certain comme le formaldéhyde par exemple.
- CMR de catégorie 2 : substance pour laquelle il existe de forte présomption que l'exposition de l'homme à cette substance peut provoquer ou augmenter la fréquence d'apparition des effets CMR. Ce qui est le cas de l'acétaldéhyde.
- CMR de catégorie 3 : substance préoccupante pour l'homme en raison d'effet CMR possibles mais pour laquelle les informations disponibles sont insuffisantes pour la classer dans la catégorie 2.

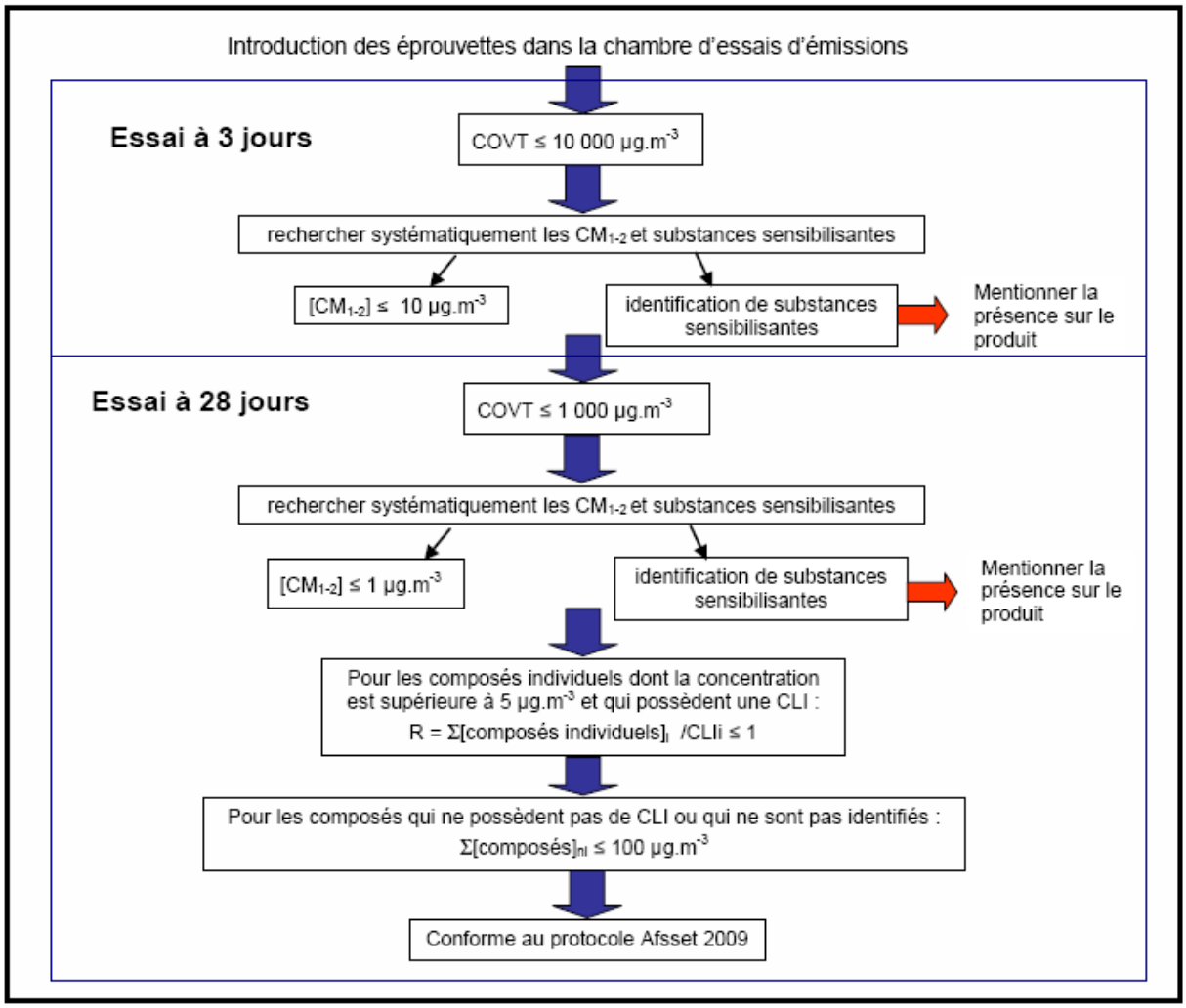


***Figure 1-20** : Schéma de principe du protocole AFSSET pour la qualification des émissions de composés organiques volatils par les matériaux de construction et de produits de décoration (source : AFSSET, 2009)*

Pour réaliser la qualification des émissions des produits de construction et de décoration par comparaison aux concentrations limites d'intérêt (CLI), des concentrations d'exposition dans une pièce de référence sont calculées. C'est-à-dire que la contribution des émissions d'un produit de construction à la qualité de l'air intérieur d'une pièce de référence définie en termes de dimension et taux de renouvellement de l'air est estimée.

Les concentrations d'exposition (C_{exp} en µg.m^{-3}) sont calculées à partir de l'équation 1-19 suivante :

$$C_{exp} = T \times \frac{S/V}{a} \qquad [1\text{-}19]$$

dans laquelle T est le taux d'émission du produit testé en µg.m^{-2}.h^{-1}, S est la surface du produit dans la pièce de référence en m², V est le volume de la pièce de référence en m^3 et a est le taux de renouvellement d'air dans la pièce de référence en h^{-1}.

Le taux de renouvellement d'air dans cette pièce est de 0,5 h^{-1}, la hauteur sous plafond est de 2,5 m et le volume est de 30 m^3. Le tableau 1-6 ci-dessous donne les dimensions des différentes surfaces présentes dans une pièce.

***Tableau 1-6** : Dimension de la pièce de référence.*

	Surface (m²)
Sol	12
Plafond	12
Une porte	1,6
Une fenêtre	2
Murs	31,4
Joints	0,2

Comme indiqué dans le tableau 1-5 et la figure 1-20, 3 jours ± 3 heures après le conditionnement de l'échantillon, les concentrations en COV totaux et en composés cancérigènes de catégories 1 et 2 sont déterminées. Pour les COV totaux, la concentration d'exposition doit être inférieure à 10 000 $\mu g.m^{-3}$ et pour les composés cancérigènes appartenant aux catégories 1 et 2, la somme des concentrations doit être inférieure ou égale à 10 $\mu g.m^{-3}$. Après 28 jours ± 2 jours de conditionnement la concentration en COV totaux doit être inférieure à 1000 $\mu g.m^{-3}$ et la somme des concentrations des composés cancérogènes de catégories 1 et 2 doit être inférieure ou égale à 1 $\mu g.m^{-3}$. Pour les composés n'appartenant pas aux catégories 1 et 2 mais ayant une concentration individuelle supérieure à 5 $\mu g.m^{-3}$, cette dernière est comparée à leur concentration limite d'intérêt (CLI). Il est alors calculé l'indice de risque R correspondant à la somme des ratios des concentrations des COV d'intérêt divisée par leur CLI. Cet indice doit être inférieur à 1. Pour les COV restant, pour lesquels aucune CLI n'est disponible, la somme de leurs concentrations doit être inférieure ou égale à 100 $\mu g.m^{-3}$.

Si le produit testé remplit tous ces critères alors ses émissions sont qualifiées d'émission de COV et de formaldéhyde conformes aux recommandations du protocole AFSSET (2009).

Les valeurs des CLI sont définies en premier lieu à partir des valeurs guide de l'air intérieur qui sont les valeurs données par l'AFSSET, nouvellement renommée l'ANSES (Agence Nationale de Sécurité Sanitaire), les « Exposure Limit » long terme données dans le projet européen INDEX et les valeurs guides de l'OMS (Air Quality Guidelines for Europe, 2000). Si aucune valeur guide n'est disponible, les valeurs toxicologiques de référence pour une exposition chronique par voie respiratoire sont ensuite retenues. Enfin, les valeurs limites d'exposition professionnelles sont utilisées en dernier lieu pour définir une valeur de CLI.

L'objectif de ce protocole est de promouvoir les matériaux de construction et produits de décoration considérés comme « faiblement émissifs » et mettre en place un étiquetage pour l'information des consommateurs.

VII Objectifs de cette thèse

Les objectifs de ce travail se découpent en deux parties distinctes représentant chacune environ un tiers et deux tiers du temps de travail. Ces deux parties sont bien entendu

complémentaires et ont pour but d'établir des liens qualitatifs et quantitatifs entre des sources intérieures de COV et les teneurs observées dans des logements français.

La première partie de ce travail est une approche globale portant sur l'analyse de données d'une campagne de mesures réalisées en 2005 au cours de laquelle des prélèvements passifs à l'aide de tube Radiello ont été effectués dans des logements de la région Nord Pas-de-Calais. La tâche a donc consisté en l'analyse des chromatogrammes obtenus (les prélèvements ayant été effectués avant le début de cette thèse), afin d'identifier les composés présents dans les logements puis en l'application de méthodes d'analyse de données permettant de former des groupes de logements ayant des profils chimiques similaires. A partir de ces profils, une recherche de sources communes de contamination a été réalisée à partir de données récoltées dans la littérature, de l'exploitation des réponses aux questionnaires d'enquête remplis par les habitants des logements lors de la semaine de prélèvement et de l'analyse en laboratoire des émissions d'une trentaine de produits de construction et de décoration d'utilisation courante. Cette étude a pour but d'identifier des signatures chimiques caractéristiques de sources de pollution.

La seconde partie de ce travail, la plus importante, avait pour but le développement et l'application d'un préleveur passif permettant la mesure des taux d'émission de formaldéhyde et d'acétaldéhyde de matériaux de construction.

Le développement du préleveur a été fait en deux étapes. D'abord, la hauteur de prélèvement pour laquelle la masse captée est proportionnelle au taux d'émission du matériau a été déterminée. Ensuite, des courbes d'étalonnage pour les deux composés cibles ont été établies en mettant en relation la masse de composé échantillonnée par le capteur avec le taux d'émission mesuré par une méthode de référence en chambre d'essai d'émission.

L'application de l'échantillonneur a ensuite été réalisée dans des chambres de trois résidences étudiantes. Une méthodologie d'échantillonnage a été mise au point avec pour objectif de mesurer tous les paramètres nécessaires à l'application d'un modèle d'équilibre des masses permettant de calculer la concentration intérieure. Cet échantillonneur va donc permettre d'identifier et de quantifier *in-situ* les émissions des sources intérieures principales en formaldéhyde.

Chapitre 2: Analyse des données de la campagne Habit'Air

L'abondance et la diversité des espèces présentes dans les espaces intérieurs s'expliquent par le degré élevé de confinement de ces lieux et par l'utilisation croissante de matériaux synthétiques pour la construction et l'ameublement et de produits à usage domestique émetteurs de COV (comme les revêtements de sols, les colles, les peintures, les vernis, les produits d'entretien, les cosmétiques,…).

Au cours d'une campagne de mesures, l'Ecole des Mines de Douai a effectué des prélèvements dans 60 logements sélectionnés du Nord-pas de Calais. Ces prélèvements ont été effectués entre novembre 2004 et août 2005. Ils ont donné lieu à un « screening » complet des COV présents dans ces logements. Cette étude exploratoire tente d'établir une analyse exhaustive de la composition organique gazeuse présente dans les habitations de la région. Une recherche d'empreintes chimiques spécifiques a été effectuée à partir de ces données A partir des COV identifiés, des associations qualitatives d'espèces définissant des profils chimiques seront recherchées à l'aide de la classification hiérarchique pour révéler des traceurs de contamination et tenter de les associer à des sources. Puis nous avons tenté de trouver des liens avec les sources potentielles, tout d'abord par une recherche bibliographique puis par l'exploitation des réponses aux questionnaires remplis par les personnes enquêtées et enfin par l'analyse des composés émis par des produits et des matériaux utilisés dans les environnements intérieurs.

I Contexte

Depuis 2001, la qualité de l'air est une thématique d'intérêt en région Nord – Pas de Calais.

La campagne « Habit'Air Nord – Pas de Calais » a été engagée et prise en charge par le CDHR62 (Comité Départemental d'Habitat et d'aménagement Rural du Pas de Calais), avec l'aide de l'ADEME Nord Pas de Calais, du Conseil Régional et des fonds européens FEDER (Fond Européen de DEveloppement Régional). Des mesures de la qualité de l'air intérieur dans des logements de la région ont été réalisées (rapport Habit'Air, 2006). Le but de cette étude était d'évaluer l'exposition de la population régionale aux polluants de son intérieur et de comparer la nature et les niveaux des concentrations des espèces par rapport aux données enregistrées au niveau national avec la campagne logements de l'OQAI.

Lors de cette campagne régionale, 60 logements ont été échantillonnés. Même si ce nombre n'est pas représentatif à l'échelle régionale, il permet d'avoir un premier aperçu de l'état sanitaire de différents types de logement. En effet, les logements échantillonnés sont répartis en trois catégories :

- 21 logements appartenant à la catégorie 1 « logements à problèmes », c'est à dire des logements insalubres ou ayant fait l'objet de plaintes d'intoxication au monoxyde de carbone (CO).

- 16 logements de catégorie 2 « logements dits moyens », de types HLM ou logements miniers.
- 23 logements de catégorie 3 « logements sans problème apparent ou de type HQE (Haute Qualité Environnementale) ». Ce sont des logements neufs ou réhabilités considérés comme « sains » ou de type HQE.

17% sont situés en zones rurales et 83% en zones urbaines, un tiers dans le Pas-de-Calais et deux tiers dans le Nord afin de respecter la répartition territoriale de la population.

Parallèlement aux mesures de la qualité de l'air, des questionnaires détaillés sur le logement, ses occupants et leurs habitudes de vie ont été remplis au cours de la semaine de prélèvement.

II Matériels et méthodes

II.1. Prélèvements et analyse

Dans chaque logement, un prélèvement a été effectué sur une semaine dans la chambre à coucher principale. Ce prélèvement a été réalisé à l'aide d'un tube passif Radiello doté d'une membrane poreuse (code 120-2), contenant une cartouche d'adsorbant de type carbograph 4 (code 145). Cet adsorbant est du noir de carbone graphitisé. Il est inerte, peu poreux et non spécifique, donc bien adapté pour piéger une vaste gamme de composés organiques possédant de 4 à 10 atomes de carbones et appartenant à plusieurs familles de composés (hydrocarbures, oxygénés, chlorés, azotés) (Roukos, 2010). Il est par conséquent mal adapté pour échantillonner les composés légers comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde. Préalablement à l'exposition, chaque cartouche a été conditionnée à 300°C sous un flux d'azote à 15 $mL.min^{-1}$ pendant un minimum de 24 heures afin de s'assurer qu'aucun COV ne soit adsorbé sur les cartouches.

Les cartouches ont été insérées sur site dans des corps diffusifs Radiello qui sont eux-mêmes vissés sur des plaques d'appui. Ces cartouches ont été conservées au réfrigérateur à 4°C avant et après l'exposition.

Au laboratoire, les cartouches ont été thermodésorbées à l'aide d'un désorbeur thermique ATD 400 Perkin Elmer (TD), couplé à un chromatographe en phase gazeuse (GC) Varian 3300 (Thermo Finnigan, Italie), équipé d'un spectromètre de masse (MS) (Trace DSQ Thermo Electron).

Afin d'être analysée, chaque cartouche est placée dans un tube en acier. Dans un premier temps ce tube est traversé par un flux d'hélium pendant 15 minutes à un débit de 35 $mL.min^{-1}$ et 350°C afin que les composés retenus sur la cartouche se concentrent sur un piège froid. Ce piège se compose de 80 mg de Carbopack B de calibre 60/80, maintenu à 10°C. Dans un deuxième temps, le piège est chauffé très rapidement de 10 à 350°C à la vitesse de 40°C.s^{-1} sous un flux d'hélium au débit de 13 $mL.min^{-1}$. Les composés sont donc désorbés du piège et transférés par injection flash dans le GC. La ligne de transfert entre le piège et l'entrée de la colonne est maintenue à 250°C. La colonne chromatographique utilisée mesure 50 m de long, 0,32 mm de diamètre interne et a une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur, CP-Sil 5CB (Chrompack Capillary Column, Varian, Etats-Unis).

L'acquisition des spectres de masse a été réalisée en mode fullscan, et les pics obtenus ont été identifiés grâce à l'utilisation d'une bibliothèque de spectres : NIST Mass Spectral Library Version 2.0.

Comme le montre la figure 2-1 présentant deux chromatogrammes obtenus dans deux logements échantillonnés de la campagne Habit'Air Nord – Pas de Calais, les profils chimiques de la composition gazeuse des logements sont sensiblement différents. Le profil chromatographique peut être dominé par 1 ou 2 composés comme sur la figure 2-1 (*a*) ou marqué par la présence d'espèces de différentes familles (figure 2-1 (*b*)).

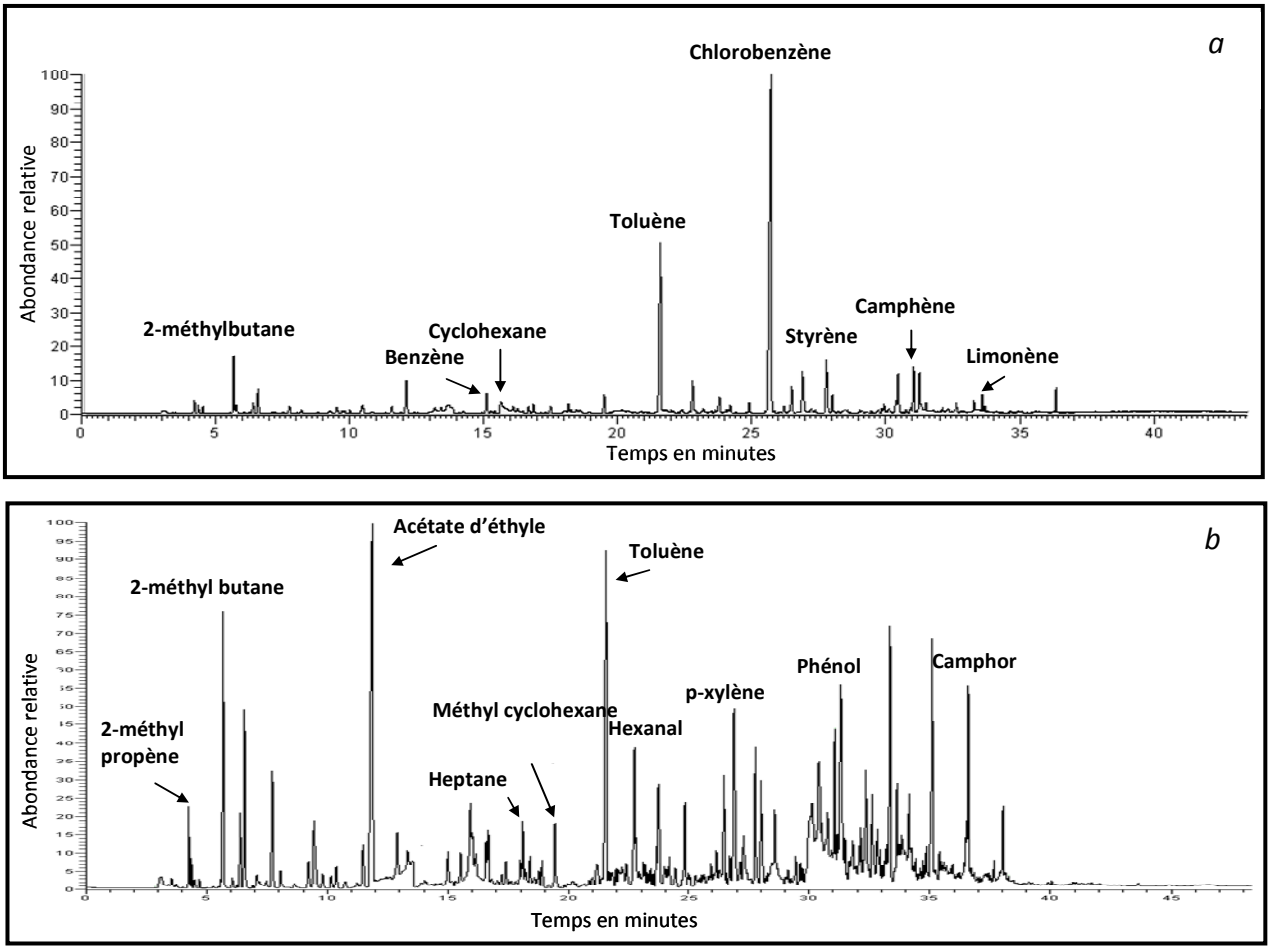


***Figure 2-1** : Chromatogrammes de prélèvements passifs réalisés dans deux logements de la campagne Habit'Air ; a : 37 composés identifiés, b : 53 composés identifiés.*

Après l'analyse, les spectres de masse de 58 logements ont été obtenus. Initialement, 60 logements ont été échantillonnés, mais un des prélèvements a été perdu lors de l'échantillonnage, et un second lors de l'analyse.

L'analyse par spectrométrie de masse donne des résultats qualitatifs, c'est à dire de type présence ou absence d'un composé. A partir de ces résultats, un tableau a été construit dans lequel se trouve, en colonne, le nom des composés identifiés, et en ligne, le code du logement. Lorsqu'un composé est présent dans le logement, un 1 figure dans la case correspondante, lorsqu'il est absent, un 0 figure dans la case correspondante.

A partir de ces prélèvements, il a donc été possible de construire un tableau donnant la composition de l'air de chaque logement parmi une liste exhaustive de 189 espèces identifiées.

II.2. La classification ascendante hiérarchique (CAH)

Les COV en air intérieur ont de multiples sources. Cependant certains peuvent avoir une source commune comme par exemple les produits ménagers qui sont une source commune pour le triméthylhexène (Claeson *et al*., 2002), l'acide acétique, l'éthanol et le propanol (Wolkoff *et al*, 1998) et 1-méthoxy-2-propanol (Plaisance *et al*., 2008).

Cette méthode d'analyse de données permet de regrouper les n individus (logements) selon leurs similitudes. La CAH formera des groupes de logements dont les profils chimiques sont proches, c'est-à-dire, que les logements regroupés seront ceux pour lesquels les composés communs identifiés sont en plus grand nombre. Ceci peut être interprété comme la marque d'un impact d'une ou plusieurs sources intérieures communes.

A partir du tableau de données initial contenant n éléments à classer (profils des logements), la matrice des distances entre ces n éléments a été construite. Pour cela, les distances entre chaque couple individus ont été calculées. Dans notre cas, la métrique choisie est la distance du Khi 2.La formule utilisée pour calculer cette distance est donnée ci-dessous (équation 2-1) :

$$d^2(i,i') = \sum_{q=1}^{Q} \frac{N}{x_{.q}} \left(\frac{x_{iq}}{x_{i.}} - \frac{x_{i'q}}{x_{i'.}}\right)^2 \qquad [2\text{-}1]$$

$d^2(i,i')$: distance entre les deux individus *i* et *i'*.

$x_{i.}$: somme de la i^{ème} ligne

$x_{.q}$: somme de la q^{ième} colonne

x_{iq} : terme courant pour le i^{ème} individu de la q^{ième} modalité

q : q^{ième} modalité des P variables

i et *i'* : individus

N : nombre total de 1.

La distance $d^2(i,i')$ augmente avec le nombre de modalités qui diffère entre les individus *i* et *i'*. Les individus ayant la distance du Khi 2 la plus faible sont agrégés en premier.

Les coordonnées des deux individus ainsi agrégés sont remplacées par les coordonnées du point le plus éloigné des individus restant selon le critère d'agrégation du saut maximal (Lebart *et al*., 2004). On obtient alors une nouvelle matrice des distances avec N-1 lignes.

L'opération est réitérée N-1 fois jusqu'à ce que l'ensemble des individus soient agrégés en un seul point.

C'est ce qu'illustre la figure 2-2 ci-dessous en prenant comme objets à classer cinq points dans un espace à deux dimensions (plan).

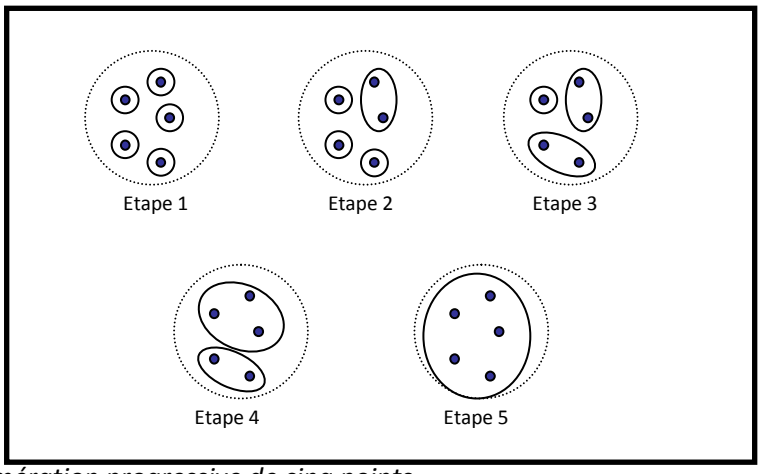


***Figure 2-2** : Agglomération progressive de cinq points.*

Les regroupements successifs des couples d'individus sont représentés par un arbre ou dendrogramme sur lequel, sont portées en ordonnée les valeurs de la distance du Khi 2 des couples d'individus agrégés lors des différentes itérations successives (figure 2-3).

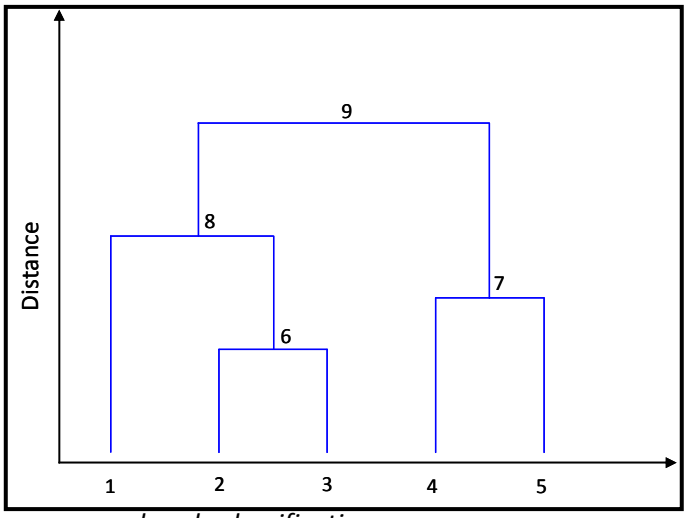


***Figure 2-3** : Dendrogramme ou arbre de classification.*

Les 5 individus sont placés à la base du dendrogramme. Les points de 6 à 9 sont les agrégats.

En coupant l'arbre par une droite horizontale, on obtient une partition. Le choix du niveau de coupure, et donc du nombre de classes de la partition étudiée se fait entre deux agrégations successives présentant un « saut » de la distance du Khi 2 marquant une progression élevée de la dissemblance entre les deux couples d'individus agrégés.

II.3. Analyse des questionnaires sur les logements et les habitudes de vie des occupants

Lors des prélèvements, deux questionnaires ont été remis aux personnes enquêtées. Le premier est un questionnaire descriptif du logement. Ce questionnaire permet d'avoir des informations sur les sources intérieures présentes dans les logements et sur les caractéristiques du logement pouvant influer sur la qualité de l'air intérieur. En effet, ce questionnaire comporte des questions sur la configuration du logement, le mobilier ou encore le mode de chauffage. Le second questionnaire est rétrospectif, il porte sur les pratiques et les habitudes de vie des habitants durant la semaine au cours laquelle ont été effectués les prélèvements. Celui-ci apporte des informations telles que la fréquence d'ouverture des fenêtres ou l'utilisation de produits ménagers pendant la semaine de prélèvement.

Parmi toutes les questions de ces deux questionnaires, seules certaines ont été retenues dans le cadre de ce travail. L'analyse des réponses à ces questions a pour objectif d'expliquer la formation des groupes préalablement définis à l'aide de la classification ascendante hiérarchique, ainsi que d'identifier les sources potentielles à l'origine de la présence des composés caractérisant les différents profils chimiques.

Certaines des questions portent sur l'ensemble du logement, d'autres se rapportent uniquement à la pièce dans laquelle les prélèvements ont été effectués.

Les questions portant sur l'ensemble du logement qui ont été retenues sont les suivantes :

- Des personnes fument-elles à l'intérieur de votre logement?
- Au cours des 12 derniers mois, avez-vous fait ou fait faire des travaux dans votre logement ?
- Avez-vous utilisé une colle pour ces travaux ?
- Au cours des 12 derniers mois avez-vous introduit dans votre logement des meubles en bois massif ou reconstitué ?
- Au cours des 12 derniers mois avez-vous introduit dans votre logement des meubles en bois reconstitué ?
- La ventilation de votre logement est-elle mécanique ?
- Au cours de la semaine le sol a-t-il été nettoyé à l'aide d'un balai ou d'une serpillère au moins une fois ?
- Au cours de la semaine, un nettoyant de surface a-t-il été utilisé au moins une fois ?

Les questions portant sur la pièce dans laquelle le prélèvement a été effectué sont les suivantes :

- Le revêtement du sol est-il en plastique ou linoléum ?
- Le revêtement du sol est-il en moquette ou tapis ?
- Y-a-il un problème d'humidité dans la pièce ?
- Le revêtement des murs est-il en papier peint ?
- Le revêtement des murs est-il de la peinture ?
- Un garage est-il situé sous ou à coté de la pièce ?

- Avez-vous utilisé du parfum d'intérieur ou un désodorisant dans cette pièce au cours de la semaine de prélèvement ?
- Avez-vous utilisé un insecticide dans cette pièce au cours de la semaine de prélèvement ?

Les réponses possibles à ces questions sont : oui ou non. Un tableau a donc été construit dans lequel les pourcentages de la modalité oui pour l'ensemble des logements et pour chaque groupe de logements ont été calculés. Par exemple, pour la question : des personnes fument-elles à l'intérieur de votre logement ? Les réponses possibles sont oui ou non. Il est donc possible de calculer le pourcentage de logements dans lesquels une ou plusieurs personnes fument dans l'ensemble des logements ainsi que dans chacun des groupes formés à l'aide de la classification ascendante hiérarchique.

II.4. Recherche des espèces émises par des produits à usage domestique en chambre d'essai d'émission

Dans le but de révéler les sources potentielles d'émission identifiées à partir des profils chimiques trouvés à l'aide de la classification ascendante hiérarchique, l'analyse des émissions de divers produits ou matériaux utilisés en environnement intérieur a été effectué.

La composition des produits liquides a été établie à partir du dopage du produit (préalablement diluée au cinquième dans du méthanol) sur une cartouche de Crabograph 4. 1 µL de solution a été injectée à l'aide d'une microseringue à travers le septum d'un injecteur, chauffé à 200°C et transféré sur la cartouche d'adsorbant par une restriction placée dans une enceinte thermostatée à 250°C. Cette restriction est constituée d'un bout de colonne dépourvue de phase fixe. Pour transférer la solution de dopage sur la cartouche, le système est balayé par un flux d'hélium de 15 $mL.min^{-1}$ pendant 5 minutes avant de retirer la cartouche.

Pour les matériaux solides, des mesures en chambre d'essai d'émission ont été réalisées selon le protocole décrit dans le chapitre 3 au paragraphe I.2 à la différence que les prélèvements ont été effectués sur un tube contenant une cartouche de Carbograph 4. Cet adsorbant est celui qui a été utilisé lors des prélèvements passifs dans les logements. Une cartouche de garde a été ajoutée afin de s'assurer de récupérer l'intégralité des composés émis.

Les analyses de ces tubes ont ensuite été effectuées comme décrit dans le paragraphe II.1 de ce chapitre, à l'aide de la même chaîne analytique TD-GC-MS que celle utilisée pour les analyses des échantillons récoltés dans les logements et en appliquant la même méthode analytique.

Les produits analysés ont été choisis par rapport aux sources suspectées comme étant à l'origine des groupes de profil chimique 1, 2 et 3. 12 produits ménagers liquides ont été analysés par dopage liquide. 7 des produits sélectionnés sont utilisés pour laver les surfaces, les autres sont deux nettoyants anticalcaires, une crème à récurer, un gel avec javel et un produit de nettoyage pour les vitres. Ce sont des produits d'usage courant, achetés en supermarché. Les produits solides sélectionnés sont une dalle de plafond, une moquette polyamide, un revêtement de sol en PVC, un revêtement de sol en latex, du pin brut, du hêtre, de l'aggloméré et du médium. Comme pour les

mesures d'émission en formaldéhyde, ces matériaux ont été découpés afin de présenter une surface de 200 cm². Des produits ont également été étalés dans des boîtes de Pétri et laissée pendant 14 jours à température ambiante avant l'échantillonnage. Ce sont deux types de peintures différentes, une peinture glycérophtalique et une peinture acrylique, un vitrificateur pour parquet, une huile et de la colle vinylique. Un total de 31 matériaux et produits a donc été sélectionné afin d'identifier les COV émis ou présents dans leur composition.

III Résultats

III.1. Nature des composés identifiés dans les logements

Au total 189 composés ont été identifiés avec une moyenne 44 composés par logement.

Le pourcentage d'identification de chaque composé dans les logements, c'est à dire la fréquence relative à laquelle le composé est détecté, a été calculé de la façon suivante (équation 2-2) :

$$P_t = \frac{n_i}{n_t} \times 100 \qquad [2\text{-}2]$$

P_t : Pourcentage d'identification dans l'ensemble des logements

n_i : Nombre de fois où le composé *i* a été identifié sur l'ensemble des logements

n_t : Nombre total de logements

Le tableau 2-1 ci-dessous donne la liste des 20 composés les plus souvent identifiés dans les logements échantillonnés. Ces composés sont principalement des alcanes de 5 à 8 atomes de carbone, des aromatiques, des composés oxygénés, principalement des aldéhydes et des cétones de 4 à 6 atomes de carbone comme le butanal et la butanone, un ester (l'acétate d'éthyle) et le 2-méthylfurane et des alcènes de 4 à 7 atomes de carbone (comme le limonène et l'heptène). Les pourcentages d'identification sont du même ordre de grandeur que ceux relevés dans la littérature. Cependant, les prélèvements effectués dans l'étude de Kostiainen (1994) ont été réalisés par prélèvement actif à l'aide de Tenax-TA qui est un adsorbant non adapté à l'échantillonnage de composés ayant moins de 7 carbones. Cela peut expliquer les écarts entre les pourcentages d'identification pour les espèces de moins de 7 atomes de carbone tel que le pentanal. Les prélèvements effectués par Weisel *et al*., (2004) ont été réalisés à l'aide de badges passifs 3M et donnent des résultats plus proches de ceux de la campagne Habit'Air.

Les pourcentages d'identification obtenus dans cette campagne de mesures sont donc comparables à ceux donnés dans la littérature. De plus, d'après les résultats de l'OQAI obtenus lors de la campagne logements et donnés dans le chapitre 1 paragraphe II.1, ces composés ont des ratios intérieur sur extérieur supérieurs à 1 dans la majorité des logements échantillonnés. Ce sont donc des composés plus représentés dans l'air intérieur que dans l'air extérieur.

***Tableau 2-1** : Liste des 20 composés ayant les pourcentages d'identification les plus élevés dans cette étude et comparaison avec des données de la littérature.*

Composés	% d'identification Habit'Air	% d'identification dans des études recensées littérature
Triméthylbenzène	72	100[a]
Pentanal	74	46[a]
n-hexanal	74	100[a] ; 87[b]
Butanal	76	
2-méthyl furane	76	
2-méthyl-1-propène	78	
2-butanone	78	
Heptènes	78	
Décane et C10 ramifiés	78	100[a]
Limonène	78	96[a] ; 90[b]
Acétate d'éthyle	79	69[a]
Octane et C8 ramifiés	81	100[a]
Isoprène et 1-3 pentadiène	90	
Benzène	93	85[a] ; 99[b]
Ethylbenzène	93	100[a] ; 97[b]
Heptane et C7 ramifiés	97	100[a]
Toluène	97	100[a] ; 97[b]
Pentane et C5 ramifiés	98	
Hexane et C6 ramifiés	98	
Xylènes	98	99[b]

[a] : Kostiainen, 1994 ; [b] : Weisel *et al*., 2004

Comme le montre la figure 2-4, les 189 composés organiques volatils identifiés appartiennent à 15 familles différentes de composés. Les plus présents sont les aldéhydes (11%), les aromatiques (12%), les alcènes (9%) et les cétones (9%).

Le nombre et la diversité des composés identifiés décrivent bien la complexité de la composition en COV de l'air intérieur. En effet, cette complexité rend difficile l'évaluation de la toxicité pour les personnes exposées. De plus, les origines de chaque composé étant bien souvent multiples et mal identifiées, il est difficile de prendre des mesures pour limiter l'exposition des personnes aux COV.

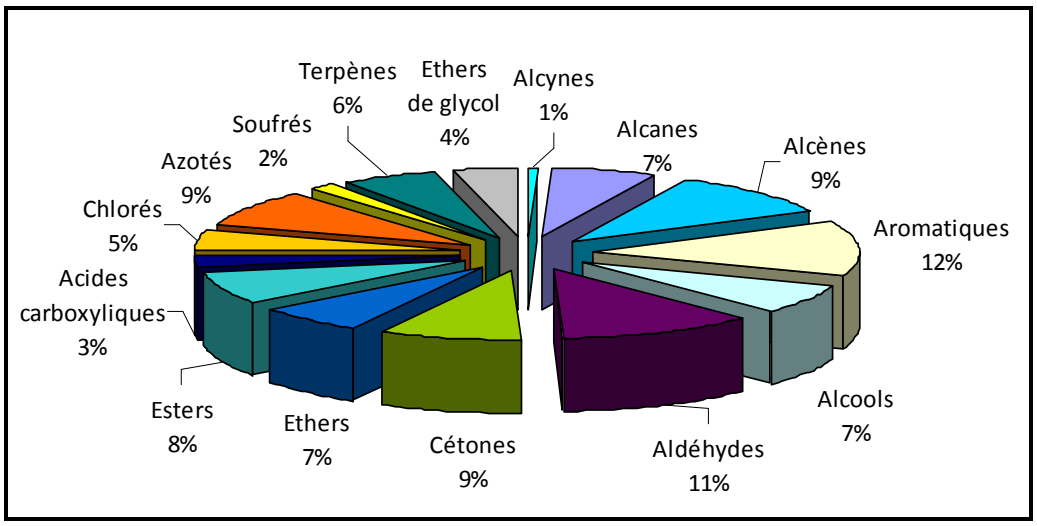


***Figure 2-4** : Pourcentage en nombre de composés par famille identifiés dans les logements investigués.*

Le tableau 2-2 ci-dessous donne la liste des composés identifiés dans les logements échantillonnés et figurant dans la liste des toxiques de l'OMS, les valeurs guide de l'air intérieur (VGAI) et les valeurs toxicologiques de référence (VTR) pour certains composés sont également reportées.

***Tableau 2-2** : Liste des composés identifiés dans les logements échantillonnés et figurants dans la liste des toxiques de l'OMS. (Norme 16000-1).Valeur à seuil.*

	CIRC	% d'identification	Recommandations
Isoprène	2B	90	
Limonène	3	78	
Formaldéhyde	1	26	VGAI long terme: 10µg.m^{-3} AFSSET 2007 VME : 6,25 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2008)
Acétaldéhyde	2B	22	VME : 180 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2004)
2-propenal	3	22	
2-furancarboxaldéhyde	3	64	
Benzène	1	93	VGAI long terme 10µg.m^{-3} AFSSET 2008 VLEP contraignante : 3,25 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2007)
Toluène	3	97	VLEP contraignante : 192 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2008)
Ethylbenzène	3	93	VLEP indicative : 442 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2007)
Xylènes	3	98	VLEP contraignante : 221 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2009)
Styrène	2B	67	VLEP : 215 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2006)
Naphtalène	2B	60	VGAI long terme : 10 µg.m^{-3} AFSSET 2009 VLEP indicative : 50 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2007)
Trichloroéthylène	2A	15	VLEP indicative : 405 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2008)
Dichlorobenzène	2B	59	VME : 122 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2004)
Tétrachloroéthylène	2A	12	VGAI long terme : 250 µg.m^{-3} AFSSET 2009 VME : 335 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2004)
Diméthylformamide	3	24	VLEP indicative : 30 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2009)
Pyridine	3	41	
1,4-dioxane	2B	12	VME : 35 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2004)
Phénol	3	71	VLEP contraignante : 7,8 mg.m^{-3} moyenne pondérée sur 8h (INRS, 2008)

1 : cancérigène certain, 2A : cancérigène probable, 2B : cancérigène possible, 3 : non cancérigène, VGAI : Valeur Guide en Air Intérieur ; VME : Valeur moyenne d'Exposition ; VLEP : Valeur Limite d'exposition Professionnel

En raison du choix de l'adsorbant utilisé pour l'échantillonnage, il peut y avoir un écart entre le pourcentage d'identification d'un composé et son pourcentage de présence réel. C'est le cas notamment du formaldéhyde et plus généralement des espèces ayant moins de 5 atomes de carbone.

Parmi les 19 composés identifiés dans les logements et appartenant à la liste des toxiques de l'OMS, deux seulement sont classés cancérigènes certains : le formaldéhyde et le benzène. Deux autres sont classés cancérigènes probables : le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène et six autres sont classés comme des cancérigènes possibles (isoprène, acétaldéhyde, styrène, naphtalène, dichlorobenzène, 1,4-dioxane).

Les recommandations d'exposition pour ces composés sont différentes d'une substance à l'autre. Ces valeurs ont été établies au regard des différentes études toxicologiques ou

épidémiologiques qui ont été menées sur chaque composé. Leurs seuils de toxicité étant différents, les concentrations admissibles dans l'air sont différentes.

En France, quatre composés possèdent une valeur guide de l'air intérieur, le benzène, le formaldéhyde, le naphtalène et le tétrachloroéthylène. Cette valeur correspond à la concentration estimée à laquelle aucun effet néfaste sur la santé, non cancérogène, n'est susceptible d'apparaître pour une exposition continue des populations, y compris les plus sensibles, par inhalation, pendant toute la durée de la vie.

La valeur limite d'exposition professionnelle d'un composé correspond à une concentration dans l'air que peut respirer une personne pendant un temps déterminé sans risque d'altération pour sa santé. Aucune atteinte organique ou fonctionnelle irréversible ou prolongée n'est raisonnablement prévisible. Les valeurs données dans ce tableau sont toutes pour une exposition de 8 heures. Ces valeurs sont destinées à protéger les travailleurs des effets à termes, estimés ou mesurés sur la durée d'un poste de travail de 8 heures. Les valeurs limites d'exposition contraignantes font l'objet d'un arrêté en Conseil d'Etat. Les valeurs indicatives sont fixées par un arrêté du code du travail. Les VME sont équivalentes aux VLEP, cet acronyme était utilisé avant l'apparition des VLEP. Toutefois, les valeurs limites d'exposition professionnelle données dans le tableau sont très élevées, de l'ordre de plusieurs milligrammes par mètre cube. Elles ne tiennent pas compte des effets cumulatifs dus à la présence simultanée de plusieurs composés ni aux effets d'une exposition à long terme.

III.2. Comparaison avec des mesures réalisées dans l'air extérieur d'une zone urbanisée industrielle

En 2007, des mesures de COV ont été effectuées sur l'agglomération de Dunkerque (Roukos *et al*., 2009). Cette zone est un espace urbain fortement industrialisé puisque 75% des émissions totales de COV proviennent du secteur industriel et 12 % du secteur résidentiel (DRIRE, 2007). Ces mesures de COV dans l'air ambiant ont été effectuées à l'aide de tubes Radiello contenant du Carbograph 4 sur une période d'exposition d'une semaine. Ils ont ensuite été analysés par TD-GC-MS. Deux campagnes de mesures ont été réalisées et un total de 174 composés a été identifié.

La figure 2-5(b) ci-dessous présente le pourcentage en nombre de composés identifiés par famille chimique dans l'air du Dunkerquois. La figure 2-5(a) présente le pourcentage en nombre de composés identifiés par famille chimique dans l'air intérieur des logements investigués, par rapport à l'ensemble des 189 composés identifiés au cours de la campagne Habit'Air.

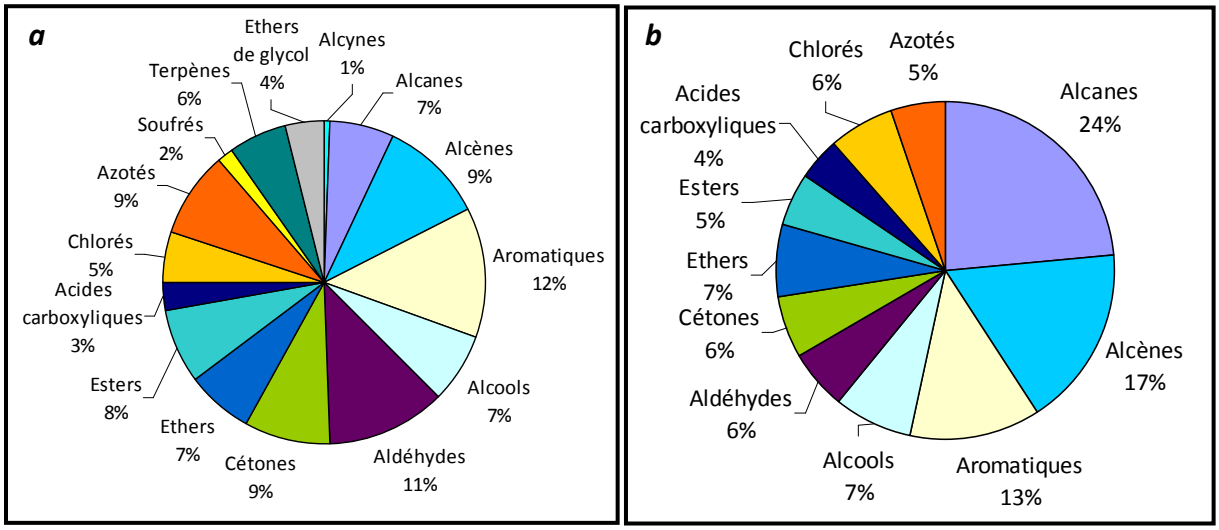


***Figure 2-5** : Pourcentage de présence de chaque famille de composés par rapport à la totalité des composés identifiés. a : Air intérieur b : Air extérieur du Dunkerquois (Roukos et al., 2009)*

La première différence notable est le nombre de familles de composés plus important dans l'air intérieur que dans l'air extérieur. 15 familles différentes ont été identifiées en air intérieur contre 11 familles différentes en air extérieur. Les familles de composés présentes uniquement en air intérieur sont les éthers de glycol, les soufrés, les terpènes et les alcynes. Toutefois les terpènes étant des composés majoritairement d'origine biogénique (Simon *et al*., 2001), il est assez étonnant qu'ils n'aient pas été identifiés en air extérieur. Cela peut s'expliquer par le fait que la région de Dunkerque est peu végétalisée et que la majorité des émissions proviennent de l'industrie et du secteur résidentiel.

Parmi les 11 familles présentes en air extérieur les alcanes sont les plus représentés, ils correspondent à 24% des composés identifiés. En air intérieur ce pourcentage n'est que de 7 %. Les aldéhydes et les cétones sont peu représentés en air extérieur avec un pourcentage de COV identifiés de 6% chacun alors qu'en air intérieur ces familles de composés sont prépondérantes avec des pourcentages de présence de 11 et 9 %, respectivement.

Les profils chimiques à l'intérieur et à l'extérieur sont donc très différents, les familles de composés prépondérantes ne sont pas les mêmes et la diversité des espèces identifiées en air intérieur est plus importante. Cette variété doit être due à la diversité des sources d'émission présentes dans les environnements intérieurs.

III.3. Formation de groupes homogènes de profils chimiques à l'aide de la CAH et recherche de sources potentielles d'émission

III.3.1 Etude du dendrogramme

Parmi les composés identifiés en air intérieur, 96 ont un pourcentage d'identification supérieur à 10 % (liste complète en annexe 1). Ce sont sur ces composés que l'analyse par classification hiérarchique a été réalisée afin de travailler sur des composés dont la présence dans les logements est avérée et suffisamment fréquente pour permettre l'identification de sources d'émission communes à plusieurs logements.

A partir du tableau de données obtenu, qui se compose de 58 individus : les profils chimiques des logements, et de 96 variables : les composés, une classification ascendante hiérarchique a été appliquée comme décrit dans le paragraphe II.2. Les profils chimiques des logements sont numérotés de L1 à L60. Les profils chimiques des logements L38 et L52 sont manquants.

L'arbre de classification obtenu à partir du tableau de données est présenté ci-dessous en figure 2-6 :

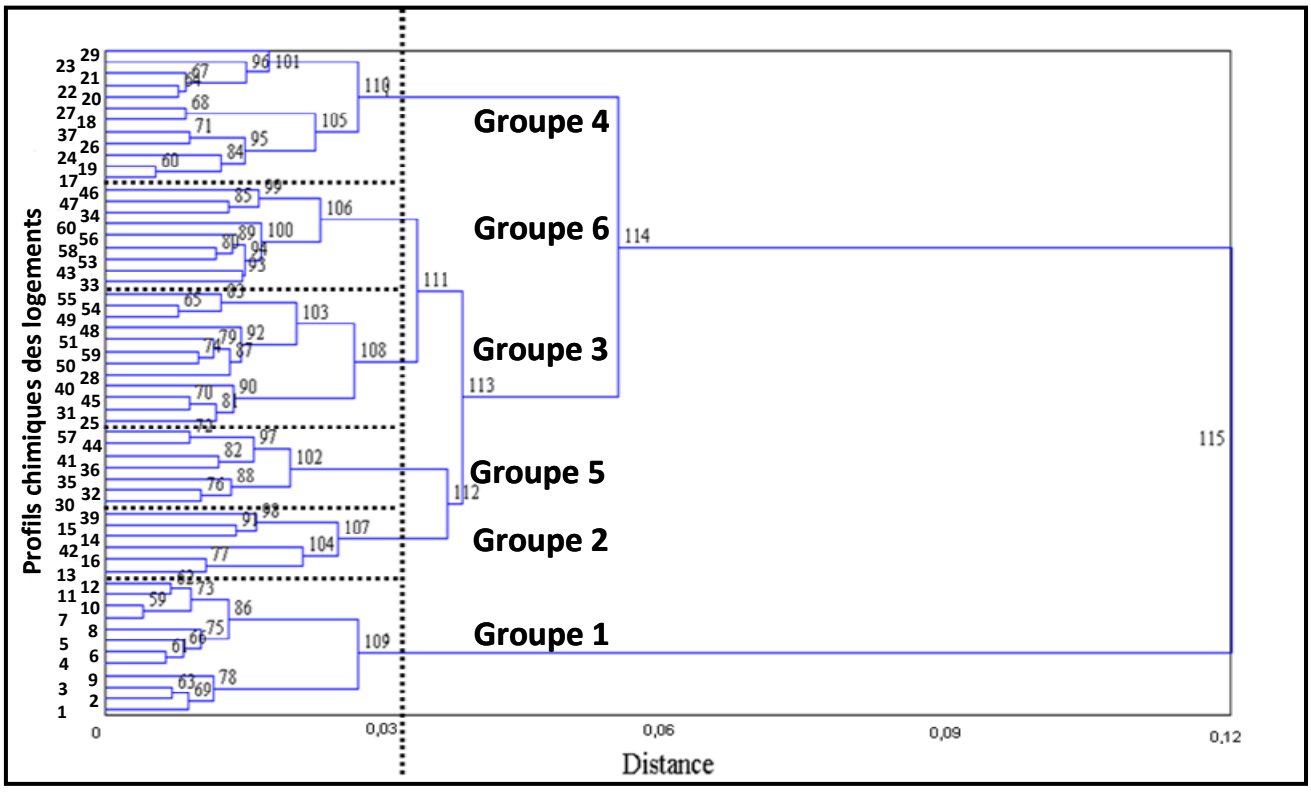


***Figure 2-6** : Dendrogramme obtenu à partir des profils chimiques des logements.*

L'arbre de classification, obtenu par agrégations successives, a été découpé entre les nœuds 110 et 111, à une distance présentant un saut de dissimilarité. Cette coupure permet de créer 6 groupes homogènes de profils chimiques de logements.

Il est à noter que le groupe 1 s'agrège en dernier dans ce dendrogramme (au nœud 115). Les profils chimiques présents dans le groupe 1 se distinguent nettement de ceux des autres groupes. Ils devraient être marqués par la présence spécifique d'espèces chimiques non représentées dans les cinq autres groupes.

Après avoir regroupé ainsi les profils chimiques des logements, un pourcentage d'identification pour chaque composé dans chaque groupe a été calculé, de la même façon que cela a été fait pour l'ensemble des profils chimiques des logements, mais en considérant seulement les profils des logements appartenant au groupe considéré.

Ce pourcentage d'occurrence d'un composé dans un groupe a été divisé par le pourcentage d'identification du même composé dans l'ensemble des profils chimiques (équation 2-3). Le ratio (*R*) ainsi obtenu permet d'identifier les composés plus ou moins présents dans un groupe en le rapportant à l'ensemble de la population.

$$R = \frac{P_g}{P_t} = \frac{n_{ij} / n_j}{n_i / n_t} \qquad [2\text{-}3]$$

P_g : Pourcentage d'identification dans les profils chimiques des logements du groupe

P_t : Pourcentage d'identification dans les profils chimiques de l'ensemble des logements

n_{ij} : Nombre de fois où le composé *i* a été identifié dans le groupe des profils des logements

n_i : Nombre de fois où le composé *i* a été identifié sur l'ensemble des logements

n_j : Nombre de profils de logements dans le groupe

Les composés présents dans une grande majorité des logements, comme le toluène, sont écartés puisque leur ratio est proche de 1. En effet, leur pourcentage d'identification dans chaque groupe est égal ou presque à leur pourcentage d'identification dans l'ensemble des profils de logements.

Seuls les composés ayant un ratio supérieur à 2 ont été retenus pour définir les profils chimiques des groupes de logements. Un ratio d'occurrence de 2 signifie que ce composé a un pourcentage d'identification dans le groupe deux fois supérieur à celui calculé pour l'ensemble des profils de logements.

Les 6 paragraphes ci-dessous présentent les groupes de profils chimiques formés, les espèces ayant des ratios d'occurrence supérieurs à 2, ainsi que les sources potentielles de ces composés en air intérieur données dans la littérature.

III.3.2 Groupe 1

Le groupe 1 rassemble 12 profils chimiques numérotés L1, L2, L3, L4, L5, L6, L7, L8, L9, L10, L11, L12.

Les composés ayant un ratio d'occurrence supérieur à 2 dans ce groupe sont majoritairement des alcools légers (le 1-butanol, l'éthanol et le 2-éthyl-1-hexanol), ainsi que des aldéhydes et des cétones légers (l'éthanal, le propanal et la propanone) et des terpènes (le cymène et l'α-pinène).

***Tableau 2-3** : Composés caractéristiques du groupe 1, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentilles en environnement intérieur
1-butoxy-2-propanol	2,07	Dégradation de plastique[1], Emissions biogéniques[2]
cymènes	2,42	Produits ménagers[3]
α-pinène	2,76	Désodorisant[4], parfum d'intérieur[4], produits ménagers[4], émissions biogéniques[5]
éthanal	3,35	Fumée de cigarette[4], photocopieurs, panneaux de particules[4], combustion[4]
1-butanol	3,54	Emissions biogéniques[2], produits ménagers[6]
propanal	3,63	Fumée de cigarette[4], panneaux de particules[4]
2-propanone	3,72	Emissions biogéniques[2]
éthanol	4,43	Produits ménagers[6]
2-éthyl-1-hexanol	4,83	Dégradation des plastiques par les micro-organismes[7]

[1]Kamijima *et al*., 2002, [2] Ciccioli *et al*., 1994, [3] Singer *et al*, 2006, [4]Marchand 2005,
[5]Hollender *et al*. 2002, [6] Wolkoff *et al*., 1998, [7]Nalli *et al*., 2006

D'après le tableau 2-3, ces 9 composés ont des origines variées. Cependant, plusieurs d'entre eux proviennent de produits ménagers : les cymènes, le 1-butanol, éthanol, l'α-pinène. Par conséquent, les composés caractérisant le profil chimique de ce groupe peuvent avoir comme source commune l'utilisation de produits ménagers.

III.3.3 Groupe 2

Le groupe 2 est formé par les 6 profils chimiques de logements suivants : L13, L14, L15, L16, L39, L42.

Les composés les plus présents dans ce groupe sont des aldéhydes et des cétones lourds (Tableau 2-4), l'heptanone, l'heptanal, éthyl hexanal, la 3-butèn-2-one et des terpènes : le cinéole et le camphène, ainsi que deux composés chlorés, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène.

***Tableau 2-4** : Composés caractéristiques du groupe 2, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentielles en environnement intérieur
3-buten-2-one	2,15	Emissions biogéniques[1]
Trichloroéthylène	2,15	Produits ménagers[2], cires[2], vernis[2]
2-propenal	2,23	Combustion de graisses végétales[3], pyrolyse de bois et plastiques[3], Emissions biogéniques[1]
Heptanone	2,23	Emissions biogéniques[1]
Camphène	2,42	Produits ménagers[4]
2-méthyl-1-propanol	2,64	Emissions biogéniques[1]
1,4-dioxane	2,76	Produits ménagers[2], cires[2], vernis[2], cosmétiques[5]
Tétrachloroéthylène	2,76	Nettoyage à sec[6], diluant de peintures[6], vernis[6]
Ethyl hexanal	2,76	
Nonènes	3,22	PVC[7], intermédiaires dans la synthèse de détergent et d'huile lubrifiante[7]
Cineole	3,63	Produits ménagers[4]
Heptanal	4,83	Emissions biogéniques[1]

[1]: Ciccioli *et al*., 1994, [2]: Nazaroff et Weschler, 2004, [3]: Gilbert *et al*, 2005 [4]: Singer *et al*, 2006
[5]: fiche toxicologique n°28 de l'INRS, [6]: fiche toxicologique n°29 de l'INRS, [7]: Shell site internet

D'après ce tableau, de nombreux composés proviennent de sources biogéniques comme le 3-butèn-2-one, le 2-propenal, le 2-méthyl-1-propanol, et l'heptanal ou de cires et de vernis : le trichloroéthène, la 1,4-dioxane, le tétrachloroéthylène. L'hypothèse est que la majorité de ces composés proviennent du bois ou de produits de traitement du bois puisque les cires et les vernis sont utilisés pour le traitement du bois principalement.

III.3.4 Groupe 3

Le groupe 3 est formé par 12 profils chimiques de logements : L25, L28, L31, L40, L45, L48, L49, L50, L51, L54, L55, L59.

D'après les ratios de présence les plus élevés de ce groupe, présentés dans le tableau 2-5, ce groupe semble marqué principalement par des composés azotés, le pentanenitrile, le diméthylformamide, et le butanenitrile. Le 2-propenal est aussi très présent. Les autres composés ont des ratios de présence faibles, puisqu'ils sont compris entre 2 et 2,4.

***Tableau 2-5** : Composés caractéristiques du groupe 3, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentielles en environnement intérieur
1-méthoxy-2-propyl acétate	2,15	Produits d'entretien[1], solvant pour peinture[2]
Nonènes	2,15	PVC[3], intermédiaire dans la synthèse de détergent et d'huile lubrifiante[3]
2-pentyl-furan	2,18	Emissions biogéniques[4]
Heptanone	2,23	Emissions biogéniques[5], Agent de saveur dans les aliments[5]
2-propenal	2,42	Combustion de graisses végétales[6], pyrolyse de bois et plastiques[6], Emissions biogéniques[5]
Pentanenitrile	2,97	Solvant organique pour la synthèse de plastique[7], dégradation de polymères[7]
Diméthylformamide	3,02	Solvant industriel[8], peinture verte[9]
Butanenitrile	3,11	Solvant organique pour la synthèse de plastique[10]
Acétate de n-hexyle	3,45	

[1]: Plaisance *et al*., 2008, [2]: Salthammer, 1999, [3]: Shell site internet, [4]: Claeson *et al*., 2002
[5]: Cicciol *et al*., 1994, [6]: Gilbert *et al*, 2005, [7]: Cahiers de notes documentaires INRS
[8]: Baglioni, *et al*., 2006; [9]: Uhde et Salthammer, 2007, [10]: Encyclopédie de sécurité et de santé au travail

Le pentanenitrile et le butanenitrile sont utilisés comme solvants dans la synthèse de plastiques, ou sont émis lors de la dégradation de plastiques. Le diméthylformamide est utilisé comme solvant industriel et le 2-propenal provient d'émissions biogéniques et de pyrolyse de bois et de plastiques. La source d'émission commune de ces logements pourrait être l'émission ou la dégradation de matériaux synthétiques comme les plastiques ou les colles.

III.3.5 Groupe 4

Le quatrième groupe rassemble 12 profils chimiques de logements : L17, L18, L19, L20, L21, L22, L23, L24, L26, L27, L29, L37.

Seuls sept composés ont un ratio de présence supérieur à 2 dans ce groupe. Le diméthylfurane est largement majoritaire avec un ratio de 3,4. Les autres composés caractéristiques de ce groupe sont des aromatiques lourds, tels que le méthyl-propyl-benzène, ou le tétraméthylbenzène.

***Tableau 2-6** : Composés caractéristiques du groupe 4, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentielles en environnement intérieur
Tétraméthylbenzène	2,01	Solvant commerciaux courants[1]
4-méthyl-2-pentène	2,07	
2-pentanone	2,26	Emissions biogéniques[2]
Diéthylbenzène	2,26	Solvant[3]
3-méthyl-pyridine	2,69	Insecticide et herbicide[4], industrie du caoutchouc[4]
Méthyl -propyl-benzène	2,69	Solvant[3]
Diméthyl-furane	3,45	Emissions biogéniques[2]

[1]: Janik-Spiechowicz et Wyszyska., 1999, [2]: Cicciolo *et al*., 1994,
[3]: Maroni *et al*., 1995, [4]: fiche toxicologique n°85 de l'INRS

Comme reporté dans le tableau 2-6, l'origine du diméthyl-furane est biogénique. Les sources des autres composés caractérisant ce groupe sont variées, ce sont des solvants comme pour le

diméthylbenzène, des insecticides ou des émanations de caoutchouc pour la méthyl pyridine. D'après les sources potentielles d'émission de ces composés, il est difficile de formuler une hypothèse sur une source commune d'émission de ces composés.

III.3.6 Groupe 5

Le groupe 5 est constitué des 7 profils chimiques de logements suivant : L30, L32, L35, L36, L41, L44, L57.

Comme le montre le tableau 2-7, six composés seulement définissent le profil chimique de ce groupe de logements. Toutefois ces composés ont des ratios de présence élevés. En effet le n-butyl formate, le décahydronaphtalène et le 1-méthoxy-2-propyl acétate ont des ratios supérieurs à 4, ce qui signifie qu'ils ont été identifiés dans de nombreux logements de ce groupe alors qu'ils sont peu présents dans l'ensemble des logements.

***Tableau 2-7** : Composés caractéristiques du groupe 5, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentielles en environnement intérieur
Dimethyl furane	2,37	Champignons[1], bactéries[1]
1-méthoxy-1-propène	2,90	
2-méthyl-1-propanol	3,01	Emissions biogéniques[2], produits ménagers[3]
1-méthoxy-2-propyl acétate	4,60	Produits ménager[2], solvants[2]
Décahydronaphtalène	4,74	
n-butyl formate	5,92	

[1]: Sunesson *et al*., 1996, [2]:Claeson *et al*., 2002, [3]: Knoppel et Schauenburg, 1989 [4]: Plaisance *et al*., 2008

Cependant les sources d'émission de ces composés sont peu ou mal référencées dans la littérature. Les sources potentielles d'émission du diméthyl-furane sont des champignons et des bactéries (Sunesson A.-L. *et al*., 1996) et celles du 1-méthoxy-2-propyl acétate sont des produits ménagers et des solvants (Plaisance *et al*., 2008). Ces informations sont insuffisantes pour permettre de faire une hypothèse sur une source potentielle commune d'émission de ces composés.

III.3.7 Groupe 6

Le dernier groupe est formé par les 9 profils chimiques des logements : L33, L34, L43, L46, L47, L53, L56, L58, L60.

Il est caractérisé par 13 composés présentés dans le tableau 2-8. On trouve dans ce groupe plusieurs alcènes lourds (le 3-méthylheptène, le 2-éthylhexène, le pentène le 4-méthyl-2-pentène, et le butène) ainsi que des aldéhydes et des cétones lourds (l'éthylhexanal, le 2-méthylbutenal, la 1-phényléthanone et le méthylhexanal).

***Tableau 2-8** : Composés caractéristiques du groupe 6, leur ratio de présence et les sources potentielles dans les environnements intérieurs.*

Composés	Ratio	Sources potentielles en environnement intérieur
2-pentyl-furan	2,26	Emissions biogéniques[1]
Dihydro2(3H)-furanone	2,42	
Butène	2,52	Solvants[2], synthèse du polypropylène[2], polyéthylène[2], colles[2], gaz d'échappement[3]
4-méthyl-2-pentène	2,76	
1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	2,93	Nettoyage à sec[4], solvants[4]
Méthylhexanal	3,22	
Pentène	3,22	Synthèse de l'isoprène[5]
3-methyl-2-butenal	3,22	
1-phényl-éthanone	3,22	
1,4-dioxane	3,68	Produits ménagers[6], cires[7], vernis[7], cosmétiques[8]
Ethyl hexanal	3,68	
2 éthylhexène	3,76	
3méthyl3heptène	3,87	

[1]: Claeson *et al*., 2002, [2]: Shell, site internet, [3]: Schmitz *et al*., 2000, [4] : Maroni *et al*., 1995, [5]: Wikipédia, site internet, [6]: Nazaroff et Weschler, 2004, [7]: fiche toxicologique de l'INRS, [8]: Wolkoff *et al*., 1998

De même que pour les deux groupes précédents, les sources intérieures référencées pour ces composés sont rares dans la littérature. Il est donc impossible de faire une hypothèse sur la source commune d'émission de ces composés.

III.4. Recherche de relations entre les profils chimiques de chaque groupe et les caractéristiques des logements et les pratiques des occupants déduites des questionnaires

A partir du pourcentage d'occurrence de la réponse « oui » dans un groupe de logements, le ratio d'occurrence de cette réponse a pu être calculé en appliquant la même méthode que celle employée précédemment pour le calcul du pourcentage d'identification d'un composé dans un groupe (équation 2-3).

Ainsi on essaye de mettre en évidence les caractéristiques descriptives des logements et des pratiques des occupants pouvant expliquer les profils chimiques obtenus dans les différents groupes.

Le tableau 2-9 ci-dessous présente les deux caractéristiques descriptives ayant le ratio d'occurrence le plus élevé dans chaque groupe. Ce ratio correspond au pourcentage d'occurrence de la modalité « oui » à une question pour les logements appartenant au groupe, divisé par le pourcentage de présence de la modalité « oui » à la même question pour l'ensemble des logements. Le tableau complet des pourcentages de présence de chaque groupe et de chaque ratio pour toutes les questions est présenté en annexe 2.

De la même façon que pour les polluants, les caractéristiques descriptives ayant un pourcentage d'occurrence élevé dans l'ensemble des logements ne seront pas discriminantes pour

distinguer des groupes de logements. Ces caractéristiques étant très représentées, elles ont, à priori, le même impact sur tous les logements et ne peuvent, par conséquent, pas être des facteurs influençant la composition chimique de l'air dans un groupe uniquement.

***Tableau 2-9** : Eléments descriptifs ayant les ratios d'occurrence les plus élevés pour les différents groupes et pourcentage d'occurrence de l'élément dans le groupe et dans l'ensemble des logements.*

		% dans le groupe	% dans l'ensemble des logements	Ratio d'occurrence
Groupe 1	Revêtement de sol en moquette ou tapis	25	12	2,08
	Garage sous ou à coté de la pièce échantillonnée	25	10	2,50
Groupe 2	Pièce pour bricoler attenante au logement	50	22	2,27
	Utilisation d'un insecticide au cours de la semaine	83	16	5,19
Groupe 3	Utilisation de colles pour des travaux	67	47	1,42
	Classe 2	58	26	2,24
Groupe 4	Fumeur habitant le logement	92	50	1,83
	Classe 1	75	38	1,97
Groupe 5	Ventilation mécanique	43	10	2,45
	Parfum d'intérieur au cours de la semaine	43	10	4,30
Groupe 6	Garage sous ou à coté de la pièce de prélèvement	22	10	2,22
	Garage communiquant avec une pièce du logement	44	12	3,70

Lors de l'analyse du profil chimique du **groupe 1**, l'hypothèse retenue quant à la source principale de contamination des logements de ce groupe a été les émissions de produits ménagers liées à leur utilisation. Cependant, après l'analyse des réponses aux questionnaires d'enquête, les caractéristiques des logements ayant des ratios de présence élevés dans ce groupe sont : un garage situé sous ou à coté de la pièce échantillonnées (R=2,5) et un revêtement de sol en moquette ou tapis. (R=2,08). Ces caractéristiques ne permettent donc pas d'appuyer l'hypothèse sur la source principale de contamination. Toutefois, le garage est souvent un lieu de stockage de produits ménagers et chimiques et peuvent donc contribuer à la contamination des logements par des produits à usages domestiques. Toutefois, malgré un ratio d'occurrence élevé, les pourcentages de présence de ces deux caractéristiques dans le groupe et dans l'ensemble des logements sont faibles, il apparait donc peu probable que ces caractéristiques aient une réelle influence sur les profils chimiques des logements.

D'après les questionnaires, le pourcentage total de logements dans lesquels le sol à été lavé au cours de la semaine de prélèvement est très élevé. Il n'est donc pas possible d'avoir un ratio d'occurrence élevée de cette caractéristique dans aucun des 6 groupes. La réponse à cette question ne permet donc pas de valider l'hypothèse qui a été formulée sur la source commune de contamination des logements du groupe 1, à savoir l'usage de produits ménagers.

Après l'analyse du profil chimique des logements du **groupe 2**, l'hypothèse retenue pour ces logements était les émissions venant du mobilier ou d'une structure de la maison en bois, ou de l'utilisation de produits de traitement du bois (cires, vernis). Or, parmi tous les éléments descriptifs retenus, un a un ratio de présence particulièrement important (5,18), c'est l'utilisation d'insecticides au cours de la semaine de prélèvement. Ce résultat ne semble pas correspondre avec le profil chimique mis en évidence pour ce groupe. La seconde caractéristique prépondérante de ce groupe est la présence dans le logement d'une pièce réservée au bricolage (2,27). Cette caractéristique

pourrait aller dans le sens des hypothèses formulées sur les sources potentielles d'émission des composés retrouvés dans le profil chimique de ce groupe de logements.

La caractéristique la plus remarquable du **groupe 3** est le ratio d'occurrence élevé des logements appartenant à la classe 2, c'est-à-dire des logements de type moyen ou HLM. Le second paramètre ayant un ratio d'occurrence important dans ce groupe est « l'utilisation de colles lors des travaux réalisés pendant l'année précédant le prélèvement ». Ce ratio est de 1,41, ce n'est cependant pas le ratio de présence le plus élevé pour cette caractéristique puisque le groupe 5 a un ratio de 1,82.

D'après le profil chimique de ce groupe, l'hypothèse sur la source principale de contamination des logements est l'émission ou la dégradation de matériaux synthétiques. L'utilisation de colles au cours de l'année précédant le prélèvement pourrait conforter cette hypothèse. Toutefois ces observations sont insuffisantes pour valider l'hypothèse formulée à partir du profil chimique du groupe.

Les éléments descriptifs caractéristiques du **groupe 4** sont une appartenance marquée des logements à la catégorie 1 (R=1,97), c'est-à-dire des logements insalubres ou intoxiqués au monoxyde de carbone, ainsi que des logements dans lesquels une ou plusieurs personnes fument (R=1,83). Le fait que les logements de ce groupe soient majoritairement occupés par des fumeurs peut expliquer la présence parmi les composés définissant le profil chimique de ce groupe d'aromatiques lourds pouvant être des produits de combustion liés à la cigarette. Toutefois, la mise en évidence de ces caractéristiques, associées au profil chimique de ce groupe, sont insuffisantes pour faire des hypothèses sur la nature des sources de contamination de ces logements.

Dans le **groupe 5**, la caractéristique ayant le ratio d'occurrence le plus élevé est celle liée à l'utilisation d'insecticides au cours de la semaine de prélèvement (R=4,30). La deuxième caractéristique remarquable est la présence d'une ventilation mécanique dans une part importante de ces logements (R=2,44). Une ventilation mécanique assurant un meilleur renouvellement d'air, cela pourrait expliquer le fait qu'il y ait peu de composés caractéristiques de ce groupe et qu'il soit difficile de leur trouver une source commune. De plus, les logements de ce groupe appartiennent majoritairement à la classe 3 (R=2,38) (cf. Annexe 2), c'est-à-dire des logements récents ou de type HQE. Ces logements, en raison de leur conception, peuvent avoir moins de sources intérieures de contamination.

La caractéristique ayant le ratio d'occurrence le plus élevé dans les logements du **groupe 6** est la présence d'un garage communiquant avec une pièce du logement (R=3,70). Cette particularité est confirmée par la seconde caractéristique ayant un ratio d'occurrence élevée qui est la présence d'un garage situé sous ou à coté de la pièce échantillonnée. Toutefois, aucune hypothèse sur une source potentielle de contamination de ces logements n'a pu être émise. En effet, les sources intérieures de ces composés définissant le groupe 6 sont peu répertoriées dans la littérature.

D'un point de vue général, l'exploitation des questionnaires relatifs aux logements et aux habitudes de vie des occupants, apporte peu d'informations sur les sources potentielles de

contamination. Ces questionnaires ont été établis dans le but de mieux connaitre l'habitat et les pratiques des occupants et non pour permettre d'identifier les sources de COV présentes dans les logements. Un questionnaire spécifique, orienté dans le but de connaitre les sources intérieures de COV, aurait peut être pu apporter de meilleures informations.

III.5. Recherche de relations entre les profils chimiques des logements et les espèces émises par des produits à usage domestique testés en chambre d'essai d'émission

Les émissions de 31 matériaux et produits ont été analysés qualitativement dans le but de confirmer les hypothèses faites sur les sources à l'origine des profils chimiques des trois premiers groupes. Pour le groupe 1, les sources suspectées étaient les produits ménagers ; pour le groupe 2, le bois et les produits de traitement du bois et enfin, pour le groupe 3 des émissions de matériaux synthétiques et plastiques.

Les matériaux et produits testés ont été regroupés par type. C'est-à-dire que tous les composés identifiés dans les produits ménagers ont été regroupés. Il a été fait de même pour les produits identifiés dans les émissions du bois et des produits de traitement du bois. C'est-à-dire que les émissions de l'aggloméré, du médium, du pin, du hêtre, des deux peintures, de l'huile et du vitrificateur ont été regroupées en une catégorie. Dans le dernier groupe, les émissions des produits synthétiques, c'est-à-dire de la dalle de plafond, de la moquette polyamide, du revêtement de sol en PVC, du revêtement de sol en latex et de la colle vinylique, ont été regroupées.

Dans un premier temps, les composés caractérisant le profil chimique des trois groupes ont été cherchés dans la liste de composés émis par chaque groupe de matériaux. Ces résultats sont donnés dans le tableau 2-10 ci-dessous :

Tableau 2-10 *: Composés définissant le profil de chaque groupe de logement et émis par les groupes de sources d'émission investigués.*

		Produits ménager	Bois et traitement du bois	Matériaux synthétiques
Groupe 1	1-butoxy-2-propanol			
	Cymènes			
	a-pinène		X	
	Ethanal	X	X	x
	1-butanol		X	x
	Propanal	X		
	2-propanone	X	X	x
	Ethanol	X	X	x
	2-éthyl-1-hexanol			
Groupe 2	3-buten-2-one	X		
	Trichloroethène			
	2-propenal	X	X	
	Heptanone		X	x
	Camphène	X	X	
	2-méthyl-1-propanol			
	1,4-dioxane		X	
	Tétrachloroéthène			
	Ethyl hexanal			
	Nonènes			
	Cinéole			
	Heptanal		X	
Groupe 3	1-méthoxy-2-propyl acétate			
	Nonènes			
	2-pentyl-furane			
	Heptanone		X	
	Acétate de n-hexyle			
	2-propenal		X	X
	Pentanenitrile			
	Diméthylformamide		X	
	Butanenitrile		X	

Le profil chimique du groupe 1 possède 4 composés communs à ceux identifiés dans les produits ménagers, 5 avec les composés émis par le bois et les produits de traitement du bois et 4 avec les matériaux synthétiques. Il est donc difficile de confirmer la source soupçonnée pour ce groupe à partir de ces résultats.

5 composés émis par le bois et ses produits de traitement se retrouvent dans le profil chimique du groupe 2 alors que ce dernier a seulement 3 composés communs avec les produits ménagers et 1 seul avec les matériaux synthétiques. Cette observation pourrait donc confirmer le fait que le bois et les produits de traitement du bois est la source commune de contamination du groupe 2. Cependant, ce groupe de produits est celui ayant le plus de composés communs avec les profils chimiques des trois groupes de logements, ce qui ne permet donc pas d'être sûr de ce résultat.

En ce qui concerne le dernier groupe de matériaux investigués, les matériaux synthétiques, il possède 4 composés communs avec le profil chimique du groupe 1 mais un seul avec les profils chimiques des groupes 2 et 3. Aucune information ne peut donc ressortir de cette observation.

Dans un deuxième temps, afin d'estimer le degré de correspondance entre les profils chimiques des groupes de logements et les profils d'émission des produits investigués, un pourcentage de similitude a été calculé. Il correspond à la somme du nombre de composés en

commun entre le profil chimique du groupe de logements et le profil des produits et du nombre de composés commun non identifiés du groupe de profils chimiques des logements et du groupe de profils des produits par rapport à la liste complète des 96 composés identifiés. La formule appliquée est donnée ci-dessous dans l'équation 2-4 :

$$\%similitude = \frac{Nb\ composés\ communs\ identifiés + nb\ composés\ communs\ non\ identifiés}{Nb\ total\ de\ composés\ identifiés} \times 100 \qquad [2\text{-}4]$$

Tableau 2-11 *: Pourcentages de similitude entre les profils chimiques des groupes de logements et les profils d'émission des matériaux par rapport à l'ensemble des 96 composés identifiés dans les logements.*

	Produits ménagers	**Bois + traitement bois**	**Produits synthétiques**
Group 1	60,4	64,6	55,2
Group 2	49,0	54,2	39,6
Group 3	39,6	50,0	37,5

Le groupe comprenant le bois et les produits de traitement du bois a le pourcentage de similitude le plus élevé avec chaque groupe de profil chimique de logements (Tableau 2-11).

Le pourcentage de similitude des produits ménagers avec les groupes de profil chimique de logements est le plus élevé pour le groupe 1 qui est le groupe ayant comme source potentielle d'émission les produits ménagers.

Les produits synthétiques ont un pourcentage de similitude élevé avec le groupe 1 mais c'est aussi le pourcentage de similitude le plus faible pour ce groupe de logements vis à vis des groupes de produits. Le pourcentage de similitude des produits synthétiques avec le groupe 3, qui est celui ayant pour source potentielle de contamination les produits synthétiques, est très faible.

Les observations réalisées sur les émissions de matériaux et de produits utilisés en environnements intérieurs ne permettent pas de valider les hypothèses formulées sur les sources communes de contamination des groupes de logements formés à l'aide de la classification ascendante hiérarchique. Cependant, ces observations ne permettent pas non plus de réfuter ces hypothèses.

IV Conclusion

Le but de cette campagne de mesure était de réaliser une étude exploratoire sur les sources de contamination de l'air intérieur des logements de la région Nord-Pas-de-Calais. 60 logements ont été investigués. A partir des 96 composés identifiés dans ces logements et de méthodes d'analyses de données, 6 groupes, ayant des profils chimiques différents, ont pu être établis. En s'appuyant sur les données disponibles dans la littérature, des hypothèses sur les sources potentielles de contamination des trois premiers groupes de logements ont pu être formulées.

Dans un deuxième temps, l'exploitation des réponses aux questionnaires d'enquêtes remplis par les occupants des logements investigués n'a fourni que peu de renseignements sur la validité des hypothèses émises sur les sources potentielles de contamination des groupes de logements.

Dans le but de confirmer les sources principales d'émission identifiées pour les trois premiers groupes, 31 matériaux et produits ont finalement été sélectionnés. Les émissions de COV de ces produits ont été analysées qualitativement par des tests en chambre d'essai d'émission et les profils chimiques obtenus ont été comparés aux profils chimiques des trois premiers groupes de logements pour lesquels des hypothèses avaient été formulées sur les sources potentielles de contamination. Aucune relation probante n'a pu être établie entre les profils de COV présents dans les logements et les profils chimiques des matériaux échantillonnés.

Afin d'affiner ces résultats et d'identifier précisément les sources de contamination présentes dans les groupe de logements, un plus grand nombre de logements devrait être investigué. De plus, les questionnaires relatifs aux logements et aux habitudes des occupants nécessiteraient d'être orientés vers un objectif de recherche des sources de COV.

L'analyse qualitative de l'ensemble des espèces chimiques présentes dans les logements n'est peut être pas une approche suffisante pour permettre l'identification des sources de contamination des environnements intérieurs. Il est peut être nécessaire de documenter quantitativement l'ensemble des espèces présentes dans les logements.

Toutefois, malgré les améliorations qui pourraient être apportées pour affiner ces résultats, il semble difficile d'identifier les sources de contamination intérieures à partir d'une approche grande échelle. Les chapitres suivants traitent du développement et de l'utilisation in-situ d'un échantillonneur passif permettant de qualifier et de quantifier les sources d'émission d'un COV, le formaldéhyde.

Chapitre 3: Développement d'un échantillonneur passif pour la mesure des taux d'émission de matériaux

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont les aldéhydes les plus abondants en air intérieur. De nombreuses études mettent en évidence le fait que ces composés sont émis par des matériaux de construction et d'ameublement comme les panneaux en fibres de bois aggloméré à base de résine urée-formaldéhyde ou phénol-formaldéhyde (Kelly *et al*., 1999), les peintures (Chang *et al*., 2002), les vernis (McCrillis *et al*., 1999) ou encore par les vapeurs émises par le bois (Kagi *et al*., 2009).

Cependant, il existe peu de moyens de mesurer les émissions de matériaux. Les méthodes les plus utilisées actuellement, permettant la mesure des taux d'émission, sont la chambre d'essai d'émission et la cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) (ISO 16000-9 ; ISO 16000-10). Ces deux méthodes normalisées impliquent de réaliser des prélèvements actifs des COV émis par le matériau étudié. La chambre d'essai d'émission permet une évaluation des émissions en laboratoire uniquement, alors que la cellule FLEC offre la possibilité de faire des investigations sur le site mais sur un nombre limité de points d'échantillonnage, en raison de l'équipement important et du coût élevé de sa mise en œuvre.

L'échantillonnage passif offre donc une alternative intéressante à ces deux méthodes, en permettant une investigation de terrain des taux d'émission.

Récemment plusieurs échantillonneurs passifs ont été développés, comme le PFS (Passive Flux Sampler) (Shinohara *et al*., 2007), le PECS (Passive Emission Colorimetric Sensor) (Shinohara *et al*., 2008), le ECSMS (Emission Cell for Simultaneous Multi-Sampling) (Yamashita *et al*., 2010) ou encore la cellule FLEC couplée avec une fibre SPME (Solid Phase MicroExtraction) (Nicolle *et al*., 2008 b) et présentés dans le chapitre 1. Bien que la faisabilité des mesures ait été démontrée, ces méthodes ont été testées sur un nombre limité de matériaux.

Le but du travail présenté dans ce chapitre est la validation d'un échantillonneur passif permettant la mesure *in-situ* des taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde basé sur le préleveur initialement proposé par Shinohara *et al*. (2007).

La première partie de ce travail a été de définir la longueur de diffusion la plus adaptée pour le préleveur (distance entre le matériau testé et l'adsorbant) sur la base d'essais réalisés sur quatre types de matériaux avec des capteurs de différentes hauteurs. Ensuite, une large série de matériaux a été testée afin d'établir une relation linéaire entre la masse collectée par l'échantillonneur et le taux d'émission du matériau mesuré par la méthode normalisée en chambre d'essai d'émission. Enfin, les performances de cette méthode (valeur des blancs, limite de détection, conservation, effet du temps d'échantillonnage et de la température) ont été évaluées au travers d'essais spécifiques menés en laboratoire.

I Matériels et méthodes

I.1. Préleveur passif à flux et méthode d'analyse

L'objectif de ce préleveur est de mesurer *in situ* les taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde de matériaux afin d'identifier les sources primaires d'émission.

Le préleveur est constitué d'une boîte de Pétri de 35,4 mm de diamètre en verre teinté au fond de laquelle est placé un filtre en fibres de quartz (Whatman) imprégné de 500 µL de 2,4-DNPH (DiNitroPhénylHydrazine) (Figure 3-1). La solution de DNPH utilisée est fabriquée selon le protocole décrit par Zhou et Mopper (1990) présenté en annexe 3. Le préleveur est en verre teinté car la 2,4-DNPH est photosensible.



***Figure 3-1** : Photographie du préleveur passif.*

Le préleveur est ensuite placé directement sur le matériau pour la phase d'échantillonnage (voir figure 2-1). Le préleveur n'a pas de joint pour assurer l'étanchéité sur le matériau, les joints risquant d'émettre des COV.

Un gradient de concentration s'établit alors entre la surface du matériau où la concentration est générée par l'émission du matériau et la surface du filtre où la concentration est proche de zéro (piégeage des aldéhydes par la DNPH). Les aldéhydes, émis par le matériau échantillonné, diffusent dans le préleveur et sont piégés sur le filtre.

Après une exposition de 6 heures, le préleveur est bouché avec une capsule souple en polyéthylène (CAPSLUG EC-25) et conservé au congélateur à -20°C avant d'être analysé.

Pour l'extraction des hydrazones (produits de réaction entre les aldéhydes et la DNPH), le filtre des échantillonneurs passifs est placé dans un tube à essai, élué avec 5 mL environ d'acétonitrile et agité une minute au vortex. Les volumes d'acétonitrile utilisés sont déterminés par pesée.

Ces échantillons sont ensuite analysés par une HPLC (Waters 2695) couplée à un détecteur UV (Waters 2484). Pour cela, 20 µl de la solution d'extraction sont introduits à l'aide d'une microseringue dans une colonne chromatographique en phase inverse C18 (Restek ultra C18, 250 x 4,6 mm) et les hydrazones sont identifiés à une longueur d'onde de 365 nm.

La méthode de séparation utilise un gradient de solvant. L'élution débute avec un mélange ternaire acétonitrile –tétrahydrofurane (THF)-eau (30 %-20 %-50 %), puis durant les 15 premières minutes, ce gradient évolue pour atteindre un mélange de 65% d'acétonitrile, 5% de THF et 30% d'eau. Au bout de 21 minutes, ce gradient revient à son mélange initial (Tableau 3-1). Le débit d'élution appliqué est de 1,5 mL.min^{-1}.

Tableau 3-1 *: Conditions chromatographique utilisées pour l'analyse des aldéhydes en HPLC.*

Temps (Min)	% Acétonitrile	% THF	% Eau
	30	20	50
15	65	5	30
21	65	5	30
22	30	20	50
25	30	20	50

Les chromatogrammes obtenus ont l'allure suivante (Figure 3-2)

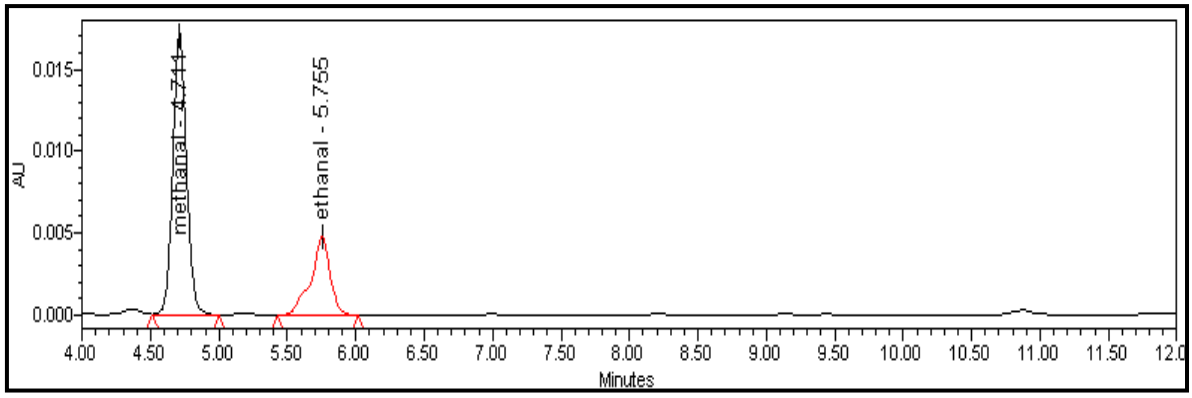


Figure 3-2 *: Chromatogramme HPLC d'un prélèvement passif sur un matériau, 6 heures d'exposition. Formaldéhyde : 1,31 µg et acétaldéhyde : 0,60 µg échantillonnés par le capteur passif.*

Les temps de rétention des aldéhydes que nous étudions sont les suivants : 4,7 min pour le formaldéhyde et 5,7 min pour l'acétaldéhyde.

Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont quantifiés à partir de l'établissement de droites d'étalonnage en mode externe établies avant le début des mesures, à partir d' hydrazones commerciales (CHEM SERVICE) du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Ces droites d'étalonnage, donnant l'aire du pic obtenu en HPLC en fonction de la concentration en composé, sont linéaires pour des concentrations allant de 0,7 à 2000 µg.L^{-1} en hydrazones et leurs coefficients de corrélation est supérieur à 0,99. Avant chaque série d'analyse, un point de contrôle de cette droite de calibration est analysé afin de vérifier la réponse de l'HPLC. Une déviation du coefficient de réponse inférieure à 5 % est acceptée.

I.2. Méthode en chambre d'essai d'émission

Le principe de cette méthode en chambre d'essai d'émission, est de déterminer le taux d'émission, par unité de surface, du formaldéhyde émis par des produits de construction ou d'ameublement. Les essais sont effectués dans des conditions de température, d'humidité relative, de taux de renouvellement d'air reproduisant celles d'un environnement intérieur. Le taux d'émission du produit soumis à l'essai est déterminé à partir de la concentration de l'air dans la chambre d'émission.

L'échantillon à analyser est placé dans la chambre d'essai d'émission et les prélèvements sont effectués à la sortie de l'enceinte après avoir laissé le système se stabiliser pendant au moins 6 heures, afin d'atteindre un état d'équilibre de l'émission et de la concentration. Pour déterminer la concentration dans la chambre d'émission, des prélèvements actifs sur des cartouches Sep-pack Waters imprégnées de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) sont effectués. Le débit de prélèvement, assuré par une pompe (N86NK, KNF) et régulé par un régulateur de débit massique (RDM), est de 200 $mL.min^{-1}$, et la durée d'un prélèvement est d'une heure, soient 12 litres prélevés.

La méthode utilise une enceinte cylindrique en verre conçue par Garcia-Fouqué (1998) dans le cadre de sa thèse. Son volume est de 36 litres, sa longueur de 50 cm et son diamètre interne de 30 cm. Les parois sont en verre borosilicaté. Sur un des cotés, un couvercle est adapté pour permettre d'ouvrir aisément l'enceinte (Figure 1-9 : chambre cylindrique). Un plateau de verre sur lequel est placé l'échantillon sépare la partie supérieure de l'enceinte de la partie inférieure où l'air est mis en mouvement par trois ventilateurs (Figure 3-3).

Un générateur d'air zéro (CLAIND), alimenté par un compresseur, assure la production d'air épuré (air zéro). Ce générateur alimente deux voies, la voie 1 qui produit de l'air zéro sec et la voie 2 qui fournit de l'air zéro humide par passage du flux d'air à travers un barboteur rempli d'eau déminéralisée. Les flux d'air humide et d'air sec sont réunis avant l'introduction dans la chambre d'essai d'émission. Leurs débits sont contrôlés par des régulateurs de débit massique et la somme de ces deux débits est d'environ 300 $mL.min^{-1}$.

Les mesures de taux d'émission réalisées à l'aide de la chambre d'essai d'émission, ont été faites selon le protocole défini dans la norme 16000-9 relative aux dosages de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement. Les conditions que nous avons appliquées sont les suivantes :

- Un débit de sortie d'air de la chambre au moins égal à 95 % du débit d'entrée d'air.
- Un débit de prélèvement inférieur à 80 % du débit d'entrée d'air.
- Une température de 23°C ± 2°C
- Une humidité relative de 50 % ± 5 %
- Une vitesse de l'air à proximité de la surface de l'échantillon comprise entre 0,1 et 0,3 $m.s^{-1}$.

La température et l'humidité relative ont été suivies en continu à l'aide d'un boitier Testo 400 et d'une sonde multifonction permettant de mesurer simultanément la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air (ref : 0635.154).

La vitesse de l'air utilisée en chambre d'émission est de l'ordre de celle mesurée dans des environnements intérieurs, de 0,1 $m.s^{-1}$ (Baldwin and Maynard, 1998).

Le taux de charge de la chambre d'essai d'émission est le rapport de la surface de l'échantillon sur le volume de la chambre d'émission, exprimé en $m^2.m^{-3}$.

Kelly *et al*. (1999) ont choisi d'utiliser un taux de charge de 0,46 $m^2.m^{-3}$ pour tous les matériaux à base de bois qu'ils ont testés. Salthammer (1997) a utilisé un taux de charge de 1 $m^2.m^{-3}$ et Wilke *et al*. (2004) ont choisi 0,4 $m^2.m^{-3}$.

La surface des échantillons utilisés dans notre cas est de 0,02 m^2, ce qui correspond à un taux de charge de 0,57 $m^2.m^{-3}$, étant donné le volume de l'enceinte utilisée (36 L). Ce taux de charge a été retenu car il est dans la gamme de ceux trouvés dans la littérature.

Pour des mesures en chambre d'exposition, Salthammer (1997) utilise un taux de renouvellement de 1,0 h^{-1}, Kelly *et al*., (1999) quant à lui utilise 0,3 h^{-1} et Wilke *et al.,* (2004), 0,5 h^{-1}. Ce taux correspond au débit d'entrée d'air dans l'enceinte divisé par le volume de l'enceinte. Celui qui a été appliqué lors de nos mesures est de l'ordre de 0,5 h^{-1}, ce qui correspond à un taux de renouvellement d'air habituellement retrouvé dans des environnements intérieurs faiblement ventilés (Guo *et al*., 2008).

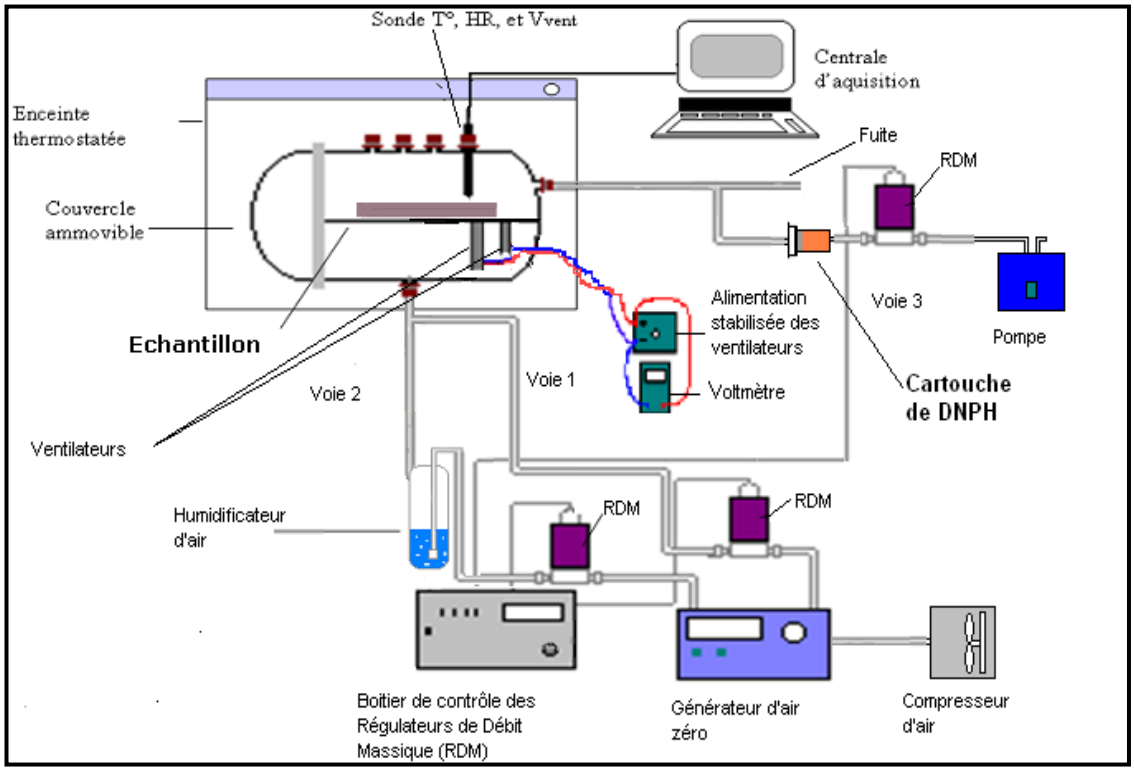


***Figure 3-3** : Schéma du dispositif expérimental, chambre d'essai d'émission.*

Après le prélèvement, les cartouches sont éluées avec 3 mL d'acétonitrile puis l'éluat est analysé en HPLC en appliquant la même méthode que celle utilisée pour le capteur passif (voir

paragraphe I.1). Le taux d'émission du matériau échantillonné est calculé de la façon suivante (équation 3-1) :

$$T = \frac{C_{ch} \times a \times V_{ch}}{S_{ech}} \quad [3\text{-}1]$$

où T est le taux d'émission (µg.m^{-2}.h^{-1}), C_{ch}, la concentration en composé dans la chambre d'essai d'émission en µg.m^{-3}, a le taux de renouvellement d'air en h^{-1}, V_{ch}, le volume de la chambre d'essai d'émission (m^3) et $S_{ech,}$ la surface de l'échantillon exposé (m²).

II Théorie de la détermination du taux d'émission à l'aide de l'échantillonneur passif

L'échantillonnage passif appliqué à la mesure des émissions de matériaux peut être défini comme un transfert de molécules par diffusion d'une surface émettrice jusqu'à une surface de prélèvement dans un volume d'air statique. Le polluant est piégé sur la surface d'échantillonnage, puis la masse de composé échantillonnée est analysée au laboratoire.

Lorsque des composés sont émis par un matériau, trois processus interviennent :
- La diffusion à l'intérieur du matériau
- L'équilibre de partition du composé entre la phase solide et la phase gazeuse
- La diffusion dans la couche limite de diffusion entre la surface du matériau et l'air ambiant.

Dans un état d'équilibre, le transfert de masse à l'intérieur du matériau source et le flux de composés dans la couche limite de diffusion sont égaux, donc le taux d'émission de la source est limité par le processus qui a la plus faible vitesse.

Le taux d'émission d'un solide exposé à l'air est exprimé par l'équation 3-2 suivante (loi de Fick) (Figure 3-4 (A)) :

$$T = -D\frac{dC}{dx} = -D\frac{C_a - C_s}{L} \quad [3\text{-}2]$$

dans laquelle T est le taux d'émission du matériau en µg.m-².s^{-1}, C_a est la concentration du composé dans l'air en µg.m^{-3}, C_s, la concentration du composé à la surface du matériau en µg.m^{-3}, L, l'épaisseur de la couche limite de diffusion en m et D le coefficient de diffusion moléculaire du composé d'intérêt en m^2.s^{-1}.

Lorsqu'un préleveur est placé sur le matériau, la diffusion des molécules du matériau source au média de piégeage est modifiée consécutivement au changement de gradient de concentration (Figure 3-4 (B)).

Le flux d'émission échantillonné par le préleveur peut alors être exprimé de la façon suivante (équation 3-3) :

$$\frac{m}{tS} = -D\frac{dC}{dx} = -D\frac{C_{ab} - C_s^{'}}{l} \qquad [3\text{-}3]$$

où m est la masse de formaldéhyde collectée sur le filtre en µg, t est la durée d'exposition en heure et S est la surface échantillonnée en m². l est la longueur de diffusion ou encore l'épaisseur de la couche d'air dans le préleveur et C_{ab}, la concentration du composé dans la phase gazeuse à la surface du média de piégeage en µg.m^{-3}.

Si l'on fait l'hypothèse que l'efficacité de piégeage au niveau de la surface d'échantillonnage est de 100 %, la concentration C_{ab} peut être considérée comme égale à zéro. D'où l'équation 3-4 :

$$\frac{m}{tS} = D\frac{C_s^{'}}{l} \qquad [3\text{-}4]$$

Au-delà d'une certaine longueur de diffusion, le taux d'émission est limitée par le processus de diffusion des molécules dans la phase gazeuse à l'intérieur du préleveur (processus le plus lent) et la concentration à la surface du matériau (C_s) n'est pas modifiée par la présence de l'échantillonneur. C'est-à-dire que le taux d'émission du matériau reste constant en présence du préleveur lorsque la hauteur de prélèvement est supérieure à une hauteur limite. D'où $C'_s=C_s$. ; l'équation 3-4 devient donc (équation 3-5) :

$$\frac{m}{tS} = D\frac{C_s}{l} \qquad [3\text{-}5]$$

La hauteur limite de prélèvement est la hauteur à laquelle le gradient de concentration établi dans le préleveur est identique à celui existant dans l'air en l'absence de préleveur. Cette hauteur est donc calculée à partir des équations 3-2 et 3-3.

$$\frac{C_a - C_s}{L} = \frac{C_{ab} - C_s^{'}}{l_{\lim}} \qquad [\text{-}6]$$

Dans cette égalité, et comme décrit précédemment, nous considérons que C_{ab}=0 et que $C'_s=C_s$. Nous obtenons donc, l_{lim} égale à (équation 3-7) :

$$l_{\lim} = \frac{C_s L}{C_s - C_a} = \frac{L}{1 - \frac{C_a}{C_s}} \qquad [3\text{-}7]$$

D'après l'équation 3-5, en remplaçant DC_s par $\frac{m}{tS}\ l$ dans l'équation 3-2, le taux d'émission du matériau peut alors s'écrire (équation 3-8) :

$$T = \frac{m\ l}{tSL} - \frac{DC_a}{L} \qquad [3\text{-}8]$$

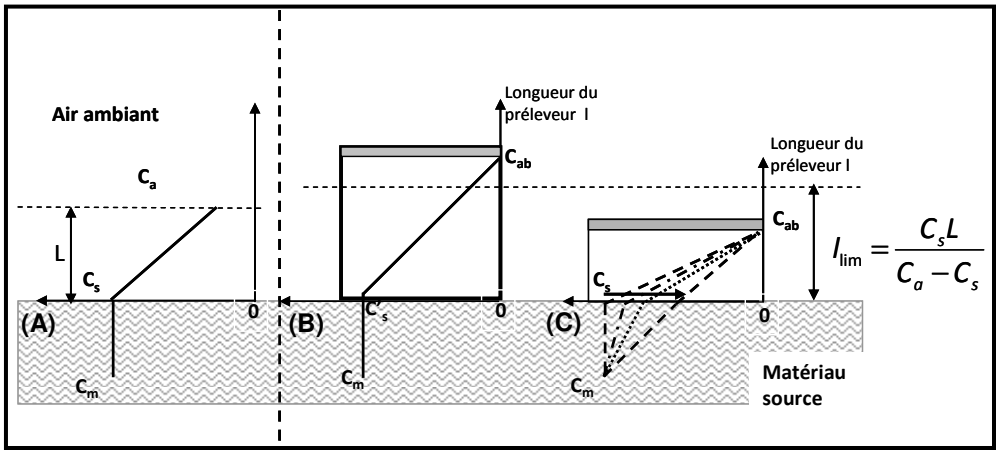


Figure 3-4 *: Représentation schématique des transferts de masse dans l'air ambiant et dans le préleveur passif. C_a est la concentration en composé dans l'air intérieur, C_s est la concentration en aldéhyde dans l'air à la surface du matériau, C_m est la concentration en composé dans le matériau et C_{ab} est la concentration de composé dans l'air à la surface du média de piégeage, L est l'épaisseur de la couche limite de diffusion, l est l'épaisseur de la couche d'air dans le préleveur et l_{lim} est la hauteur minimum pour laquelle l'émission du matériau n'est pas modifiée par la présence du préleveur.*

D'où $$\frac{m}{t} = \frac{SLT - DC_a S}{l} \qquad [3\text{-}9]$$

Comme le montre l'équation 3-9, lorsque la distance de diffusion dans l'échantillonneur est supérieure à la hauteur limite, il y a une relation de linéarité entre la masse échantillonnée et le taux d'émission du matériau (*T*). Cette équation met aussi en évidence une relation linéaire entre la masse collectée sur le filtre (*m*) et l'inverse de la hauteur de prélèvement (*l*).

Lorsque la longueur de diffusion choisie (l) est inférieure à la hauteur limite (l_{lim}), la diffusion dans le matériau devient le processus limitant (c'est-à-dire ayant la plus faible vitesse). La concentration à la surface du matériau en présence d'un échantillonneur va diminuer, ainsi que le taux d'émission (Figure 3-4 (C)). Dans ce cas, le taux d'émission du matériau n'est plus relié linéairement à la masse collectée par le préleveur. Par conséquent, ce cas est à éviter pour établir une relation entre la masse échantillonnée et le taux d'émission du matériau.

Le flux d'émission mesuré par le préleveur est donc fonction de la hauteur du préleveur, ainsi que du taux d'émission du matériau échantillonné. En effet, d'après l'équation 3-7 rappelée ci-dessous, lorsque la concentration à la surface du matériau, C_s, est du même ordre de grandeur que la concentration dans l'air C_a, c'est-à-dire dans le cas d'un matériau faiblement émetteur, l_{lim} est très supérieur à l'épaisseur de la couche limite de diffusion, *L*. Dans le cas contraire, où la concentration à la surface du matériau est très supérieure à la concentration dans l'air, l_{lim} tend vers *L*.

$$I_{\text{lim}} = \frac{C_s L}{C_s - C_a} = \frac{L}{1 - \frac{C_a}{C_s}} \qquad [3\text{-}7]$$

Afin de mettre en évidence les deux cas de figure présentés ci-dessus et de choisir la longueur de diffusion adéquate pour laquelle le processus limitant est le transfert dans la colonne d'air, c'est-à-dire le cas où la masse collectée est reliée linéairement avec le taux d'émission et avec l'inverse de la longueur de diffusion, des tests avec différentes longueurs de diffusion sont nécessaires.

III Résultats

III.1. Taux de recouvrement analytique

Le taux de recouvrement est calculé comme étant le ratio entre la masse de composé mesurée par l'analyse en HPLC et la masse de composé contenue dans la solution de dopage déposée sur le filtre.

Pour cela, 6 filtres ont été imprégnés de DNPH, puis dopés avec un volume de 100 µl d'une solution de formaldéhyde et d'acétaldéhyde dilués dans de l'acétonitrile (2,0 µg de formaldéhyde et 1,2 µg d'acétaldéhyde par aliquot).

Le taux de recouvrement analytique moyen (± écart-type) est de 99,4 ± 1,1 % pour le formaldéhyde et de 98,2 ± 8,2 % pour l'acétaldéhyde. Ces deux taux de recouvrement ne sont donc pas significativement différents de 100 %, la récupération des masses dopées sur les filtres peut donc être considérée comme totale.

III.2. Choix de la hauteur de prélèvement

Afin de vérifier la relation de linéarité entre la masse collectée par l'échantillonneur et l'inverse de la longueur de diffusion et ainsi, de sélectionner une hauteur d'échantillonneur pour laquelle la diffusion dans la couche d'air contrôle le transfert de masse (équation 3-7), des séries de prélèvements sur différents matériaux émetteurs de formaldéhyde et d'acétaldéhyde, ont été effectuées avec des préleveurs ayant des longueurs de diffusion de 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 60 mm. Pour chaque longueur de diffusion, trois répétitions ont été effectuées. La durée d'échantillonnage a été de 6 heures et la température a été maintenue à 23°C pour se placer dans les mêmes conditions que celles des prélèvements actifs.

La figure 3-5 suivante présente les différents matériaux utilisés pour la détermination de la hauteur de prélèvement. Ces matériaux sont vendus dans des magasins de bricolage et sont très

utilisés en environnements intérieurs notamment en raison de leur facilité d'utilisation et de leur faible coût. Ce sont des panneaux de fibres de bois de différents calibres, émetteur de formaldéhyde et un enduit de rebouchage, très émetteur d'acétaldéhyde.



Figure 3-5 *: Photos des différents matériaux utilisés pour le choix de la hauteur de prélèvement. De gauche à droite : médium, aggloméré, OSB (Oriented Standard Board) et enduit de rebouchage.*

Le médium ou MDF (Medium Density Fiberboard) est une plaque de fibres agglomérées, très homogène, utilisé pour la fabrication de moulures ou de plinthes, ainsi que de parquets et de petits mobiliers.

L'aggloméré est de la fibre de bois collée moins homogène que le médium. Les copeaux de bois sont plus grossiers. Il est utilisé en environnement intérieur pour la fabrication de cloisons ou de parois ainsi que la fabrication de meubles.

L'OSB est un matériau très grossier, constitué de copeaux de bois de 3 à 5 mm d'épaisseur et allant jusqu'à 8 cm de long. Il est principalement utilisé en environnement intérieur pour la fabrication de cloisons et de meubles.

L'enduit de rebouchage se présente sous forme d'une pâte blanche. Afin d'être échantillonné, il a été placé dans une boîte de Pétri de 12 cm de diamètre et laissé à sécher 14 jours avant les essais.

Les droites ci-dessous (Figure 3-6), présentent la masse de formaldéhyde échantillonnée par heure en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion du préleveur. Elles ont été tracées à partir de mesures réalisées sur deux plaques de médium, de 3 mm et 1 cm d'épaisseur respectivement, sur une plaque d'aggloméré de 1,5 cm d'épaisseur, et sur une plaque d'OSB de 2 cm d'épaisseur. Ces plaques ont toutes été découpées pour avoir une taille de 15 cm de long par 10 cm de large lors de l'achat en magasin.

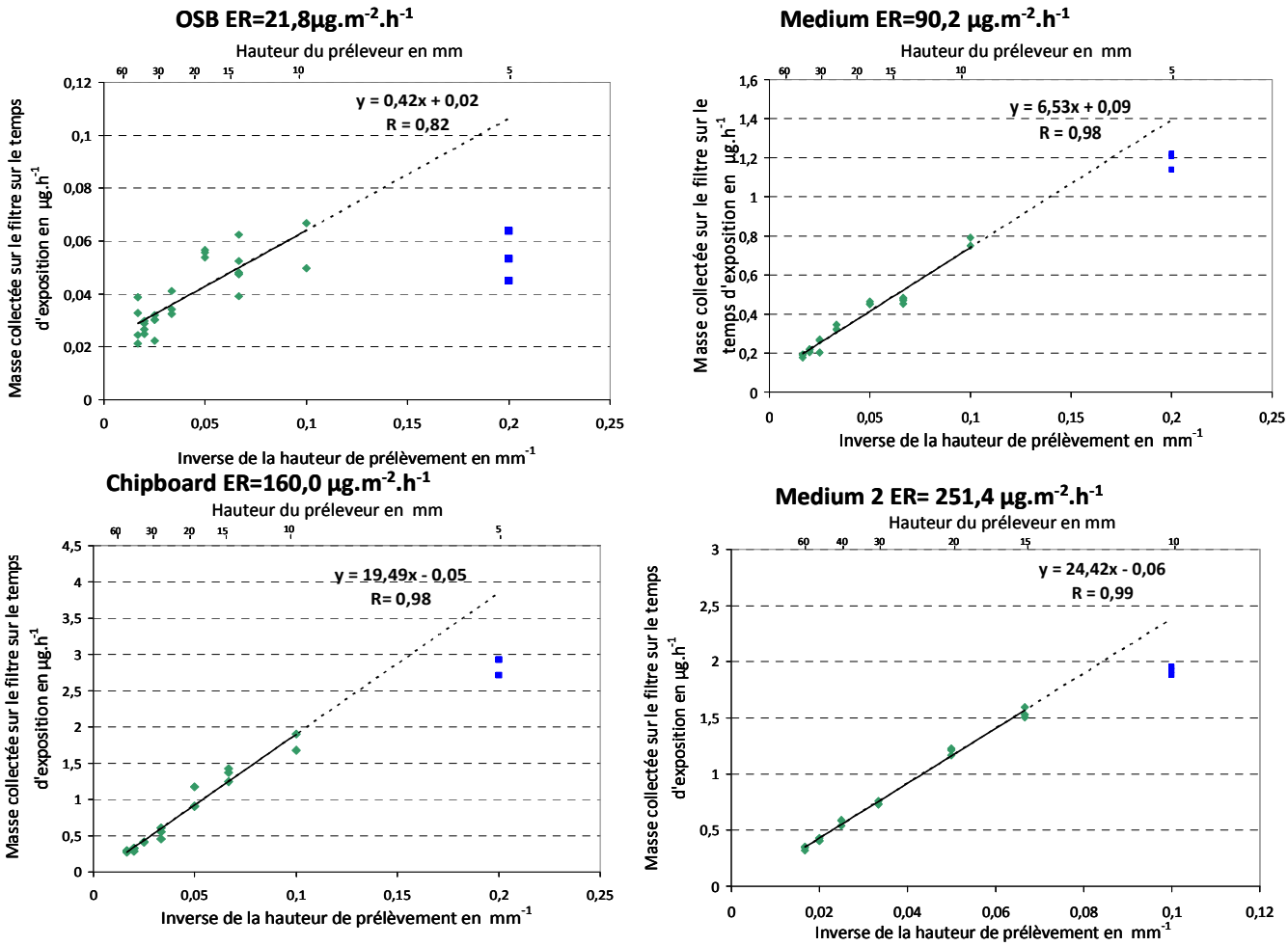


***Figure 3-6** : Masse de formaldéhyde collectée par heure en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion pour 4 matériaux analysés différents et une durée de prélèvement de 6 heures.*

Les taux d'émission en formaldéhyde de ces matériaux, mesurés par la méthode de la chambre d'essai d'émission, sont compris entre 21,8 µg.m^{-2}.h^{-1} pour l'OSB et 251,4 µg.m^{-2}.h^{-1} pour l'aggloméré. Ils couvrent donc une large gamme d'émission.

Sur les graphiques ci-dessus, la masse de formaldéhyde collectée est inversement proportionnelle à la longueur de diffusion lorsque cette hauteur est supérieure à une hauteur limite de 10 ou 15 mm selon le matériau.

D'après l'équation 3-7, $l_{\lim} = \dfrac{L}{1-\dfrac{C_a}{C_s}}$, la longueur limite (identifiée sur la figure 3-6 par une rupture de linéarité) a tendance à augmenter lorsque la différence de concentration entre la surface du matériaux et la surface de l'adsorbant est importante et donc, le taux d'émission du matériau augmente, ce qui est conforme à ce que nous observons expérimentalement. En effet, lorsque le taux d'émission du matériau échantillonné augmente, la longueur limite a tendance à augmenter.

Les valeurs de hauteur limite comprises entre 10 et 15 mm, trouvée lors de ces essais, sont proches de l'épaisseur de la couche limite de diffusion (L) en environnement intérieur donnée dans la

littérature, comprise entre 10 et 30 mm (Zhang *et al*., 1995). Il est toutefois difficile d'évaluer la hauteur de la couche limite de diffusion étant donné qu'elle varie en fonction du matériau échantillonné.

Les coefficients de corrélation des droites sont satisfaisants puisqu'ils sont supérieurs à 0,95, sauf dans le cas de l'OSB. Pour l'OSB le faible coefficient de corrélation peut s'expliquer par le faible taux d'émission de ce matériau (21,4 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$) mais aussi par sa structure hétérogène. En effet ceci pourrait refléter une hétérogénéité des émissions à la surface de ce matériau.

Le même essai a été réalisé pour l'acétaldéhyde, sur un matériau émetteur (enduit de rebouchage). Ce dernier avait un taux d'émission, mesuré par la méthode de la chambre d'essai d'émission, de 58 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ en acétaldéhyde.

Le résultat obtenu est présenté sur la figure 3-7 ci-dessous :

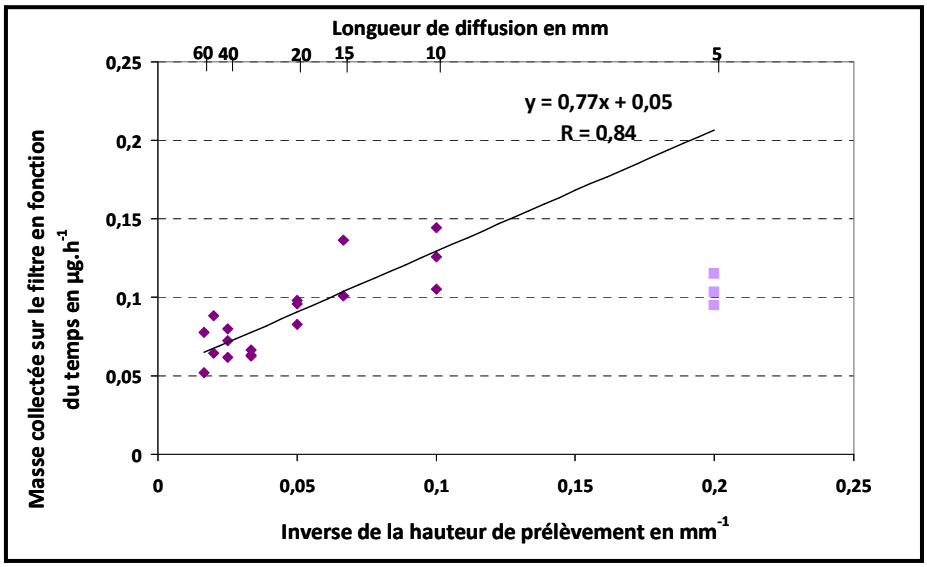


***Figure 3-7** : Masse d'acétaldéhyde collectée par l'échantillonneur en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion, taux d'émission : 58 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ (pour 6 heures de prélèvement).*

D'après la figure 3-7, un domaine de proportionnalité entre la masse d'acétaldéhyde collectée par le capteur et l'inverse de la longueur de diffusion est trouvé pour des longueurs supérieures à 10 mm. Toutefois, le coefficient de corrélation de cette droite est plus faible que ceux obtenus lors des tests effectués pour le formaldéhyde. Ceci peut être dû à l'hétérogénéité de l'émission du matériau échantillonné ou à un défaut de répétabilité des mesures effectuées avec le capteur. La répétabilité des mesures d'acétaldéhyde a fait l'objet de tests spécifiques présentés dans un paragraphe suivant (III.4.2.).

La longueur de diffusion qui a finalement été choisie est de 20 mm, puisqu'elle appartient au domaine de linéarité de tous les matériaux testés que ce soit pour les émissions de formaldéhyde ou d'acétaldéhyde et qu'elle permet d'avoir la sensibilité de mesure la plus élevée.

III.3. Etablissement des droites d'étalonnage de l'échantillonneur passif pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde

Les droites d'étalonnage du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde ont été établies à partir de mesures réalisées par la méthode de la chambre d'essai d'émission et par des prélèvements à l'aide du capteur passif sur une large gamme de matériaux.

Les matériaux utilisés pour établir ces droites d'étalonnage ont été achetés dans un magasin de bricolage ; ce sont donc des produits d'utilisation courante. Les matériaux échantillonnés sont : quatre plaques de médium, deux d'agglomérés, deux d'OSB, une de contreplaqué, un enduit de lissage, un enduit de rebouchage et une dalle de plafond (Figure 3-8). Tous les matériaux solides ont été découpés en plaque de 10 x 15 cm. Les enduits ont été placés dans des boîtes de pétri de 12 cm de diamètre à température ambiante, sous une hotte, pendant 14 jours, pour que le produit sèche totalement. Deux boîtes de pétri contenant des masses identiques de produit ont été utilisées pour chaque série de mesures.

Ces matériaux échantillonnés ont été choisis car ils avaient des taux d'émission très différents les uns des autres, permettant de tracer des droites d'étalonnage couvrant une large gamme d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde.

Comme décrit précédemment dans le paragraphe III.2, le médium est un panneau de fibres de structure très homogène. Sur les quatre médiums utilisés, trois ont des épaisseurs différentes, de 3, 10 et 22 mm et un est teinté et a une épaisseur de 10 mm.

Les agglomérés échantillonnés sont des panneaux de fibres de structure plus grossière, l'un est brut, l'autre est teinté et tous les deux font 10 mm d'épaisseur.

Les deux OSB utilisés sont identiques mais achetés à des moments différents et ont une épaisseur de 22 mm.

Le contreplaqué est constitué de plaques de bois superposées perpendiculairement les unes aux autres. Celui utilisé dans cette étude fait 1 cm d'épaisseur.

L'enduit de rebouchage et l'enduit de lissage se présentent sous la forme de pâtes blanches compactes. L'enduit de lissage a cependant une texture moins grossière.

La dalle de plafond est constituée d'un centimètre de fibres isolantes agglomérées recouvertes sur un coté par un enduit blanc (coté visible dans les pièces où elles sont placées). Les prélèvements ont été effectués sur ce coté.

Pour chaque matériau, un essai comprenant 6 préleveurs passifs a été réalisé et les résultats ont été comparés à 2 essais effectués selon la méthode normalisée de la chambre d'essai d'émission. Les échantillonneurs utilisés avaient une hauteur de 20 mm, comme retenue dans le paragraphe précédent. La durée de prélèvement a été de 6 heures pour la méthode passive et la température a été maintenue à 23 °C.

La droite d'étalonnage de la réponse du préleveur passif, établie pour la mesure des taux d'émission de formaldéhyde, a été réalisée à partir de tests réalisés sur 10 matériaux différents dont trois ont été analysés deux fois à quelques semaines d'intervalles (Figure 3-8).

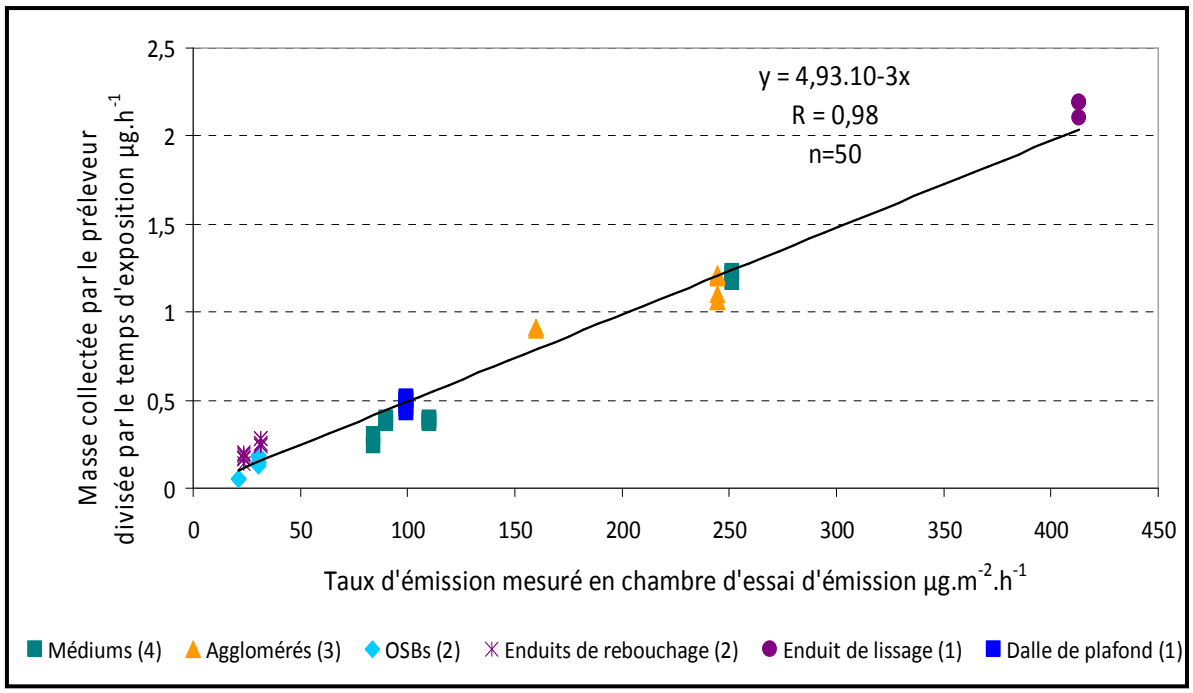


***Figure 3-8** : Droite d'étalonnage du capteur passif pour le formaldéhyde. Masse collectée par le préleveur en fonction du taux d'émission de différents matériaux mesurés en chambre d'exposition*

Une relation de linéarité entre la masse de formaldéhyde collectée à l'aide de l'échantillonneur passif et le taux d'émission du matériau mesuré en chambre d'essai d'émission a été établie sur une large gamme d'émissions, comprises entre 21 et 413 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Le coefficient de corrélation de cette droite est satisfaisant (R>0,98).

Le matériau le plus émetteur est l'enduit de lissage avec un taux d'émission de 413 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Son taux d'émission diminue cependant très rapidement dans le temps. En quelques semaines, il décroît jusqu'à un taux d'émission quasiment nul en formaldéhyde. Les différents panneaux de particules ont des taux d'émissions disparates allant de 21 à 255 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. L'OSB, semble avoir un taux d'émission en formaldéhyde relativement faible, puisque les deux plaques échantillonnées ont respectivement des taux de 21 et 31 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Contrairement aux enduits, le taux d'émission de ces plaques de bois diminue très lentement au cours du temps. En effet, le taux d'émission d'une plaque de médium diminue seulement de 250 à 118 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ en trois mois.

De la même façon que pour le formaldéhyde, la droite d'étalonnage pour l'acétaldéhyde a été établie à partir des résultats de 9 séries de 8 échantillonneurs passifs (Figure 3-9). Les matériaux utilisés sont de l'enduit de rebouchage, du contreplaqué et de l'OSB. Il a été difficile de trouver des matériaux émetteurs en acétaldéhyde, c'est pourquoi nous avons utilisé le même enduit de rebouchage, échantillonné plusieurs fois à quelques jours d'intervalle. En effet, cet enduit émet beaucoup d'acétaldéhyde mais son taux d'émission diminue très rapidement au cours du temps. Il a ainsi été possible d'obtenir plusieurs points avec des taux d'émission différents, compris entre 51 et 291 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$.

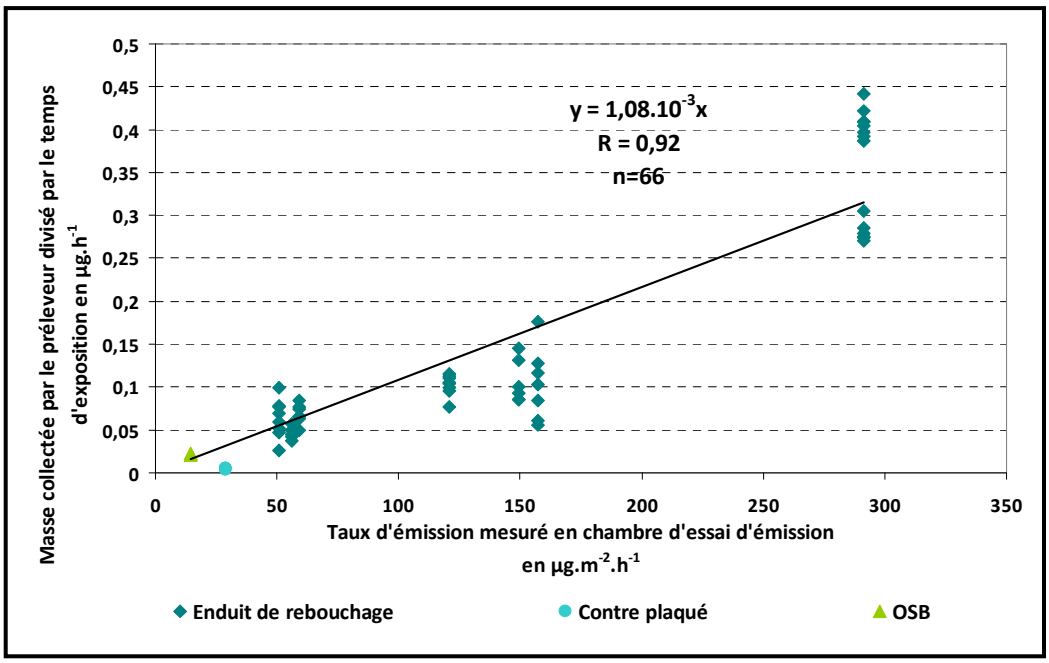


***Figure 3-9** : Droite d'étalonnage du préleveur passif pour l'acétaldéhyde. Masse collectée par le préleveur en fonction du taux d'émission mesuré en chambre d'essai d'émission.*

La droite d'étalonnage tracée couvre une large gamme d'émission comprise entre 15 et 291 µg.m^{-2}.h^{-1}. Elle a un coefficient de corrélation assez moyen (R=0,92). Ceci est dû en grande partie à l'hétérogénéité des émissions des matériaux échantillonnés et de façon secondaire à un manque de répétabilité des mesures réalisées à l'aide du capteur passif. Ce point sera étudié spécifiquement dans le paragraphe III.4.2.

A partir des équations des deux droites d'étalonnage présentées ci-dessus, la masse de formaldéhyde et d'acétaldéhyde collectée par le préleveur peut être convertie en taux d'émission en appliquant l'équation 3-10 suivante :

$$T = \frac{m_{prélevée}}{t} \times \frac{1}{\alpha} \qquad [3\text{-}10]$$

Où T est le taux d'émission en µg.m^{-2}.h^{-1}, $m_{prélevée}$ est la masse de composé prélevée en µg, t est le temps d'exposition en h et α est le coefficient directeur de la droite d'étalonnage.

Cette équation sera utilisée par la suite pour le calcul des taux d'émission des matériaux investigués.

III.3.1 Limites de la comparaison entre les deux méthodes de mesure des taux d'émission

Lors de l'établissement de la droite d'étalonnage pour la mesure du formaldéhyde, les taux d'émission mesurés par la méthode passive et par la méthode de référence de certaines séries n'étaient pas en accord avec les résultats déjà obtenus. Le taux d'émission mesuré par la méthode de

référence semblait beaucoup trop élevé par rapport à la quantité de formaldéhyde échantillonnée par la méthode passive.

Après avoir laissé ces matériaux, 3 mois à température ambiante dans le cas de l'OSB et 72 heures à l'étuve à 65 °C suivi de 12 jours à température ambiante pour le médium, les points obtenus se plaçaient sur la droite d'étalonnage du capteur (Figure 3-10).

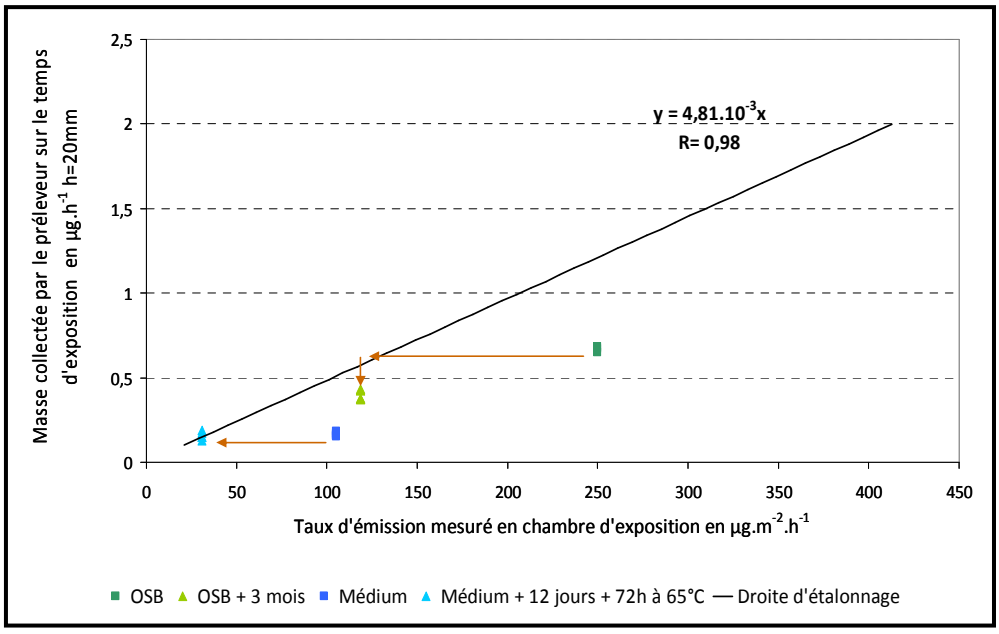


***Figure 3-10** : Masse en formaldéhyde échantillonné en fonction du taux d'émission mesuré en chambre d'essai d'émission sur deux matériaux différents. Tests réalisés juste après l'achat du matériau et après un temps de stockage.*

Ces deux matériaux échantillonnés ont été découpés en plaque de 10 x 15 cm au moment de l'achat en magasin et analysés rapidement après. D'après la figure 3-10, les taux d'émission obtenus en chambre d'émission ont fortement diminué entre les deux séries de mesures pour les deux matériaux. Or, le taux d'émission mesuré en chambre d'émission est la somme des émissions de la surface et de la tranche du matériau et, dans le cas de ces matériaux, l'aire de la tranche correspond à 20 % de la surface totale des matériaux échantillonnés. Les mesures de taux d'émission réalisées à l'aide du capteur passif, quant à elles, correspondent uniquement aux émissions de la surface du matériau recouverte par l'échantillonneur.

Le second test donne pour les deux matériaux, un résultat en accord avec la droite d'étalonnage. Il semble que les émissions de la tranche soient à l'origine des écarts entre les deux méthodes de mesure. Ces émissions ont diminué pendant la phase de stockage de l'échantillon et tendent à s'égaliser avec celles de la surface du matériau.

III.4. Performances du capteur

III.4.1 Valeurs des blancs et limites de détection

Les blancs correspondent à des préleveurs préparés mais non exposés. Toutefois, ce sont des capteurs fermés qui ont été placés à 23°C dans l'enceinte climatique en même temps que les capteurs passifs utilisés lors de tests sur les matériaux. Ces capteurs fermés permettent d'évaluer la contamination au cours des phases de préparation et de prélèvement, notamment la pureté de la solution de DNPH.

La masse moyenne de formaldéhyde dans ces blancs, calculée à partir de l'extraction et de l'analyse de 19 filtres, est de 34 ± 12 ng. Cette valeur étant significative, elle a été soustraite de la masse de formaldéhyde mesurée lors des prélèvements.

De même, pour l'acétaldéhyde, la masse moyenne de composé dans des capteurs passifs non exposés est de 70 ± 18 ng (n=19) et cette masse a également été soustraite des masses prélevées.

La limite de détection correspond à trois fois l'écart-type mesuré sur les blancs convertie en taux d'émission à l'aide des équations des droites d'étalonnage établies précédemment. Les limites de détection des taux d'émission est de 1,2 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ et de 8,2 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour respectivement le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Ces limites de détection ont été déterminées pour 6 heures d'exposition. Compte tenu des taux d'émission des matériaux échantillonnés précédemment (de l'ordre de quelques µg), ces valeurs apparaissent suffisantes. Shinohara *et al*. (2007) obtiennent une limite de détection pour la mesure du taux d'émission du formaldéhyde de 0,93 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour une durée d'échantillonnage de 8 heures. La limite de détection que nous avons calculée est supérieure, mais elle a été établie pour 6 heures d'exposition. Notre limite de détection du formaldéhyde calculée pour 8 heures d'exposition serait de 0,89 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Elle est donc proche de celle établie par Shinohara *et al*., (2007) pour le même type de préleveur.

III.4.2 Répétabilité

Afin d'évaluer la précision des mesures réalisées à l'aide du préleveur passif, le coefficient de variation moyen a été calculé sur la base de plusieurs série de réplicats réalisés sur des matériaux émetteurs. Il correspond à la moyenne des pourcentages de variation de chaque série de prélèvements (Tableau 3-2).

Pour le formaldéhyde, 9 séries de 6 réplicats ont été réalisées sur 9 matériaux ayant des taux d'émission allant de 21 à 413 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Pour l'acétaldéhyde, ce coefficient a été établi à partir de 10 séries de 8 réplicats réalisées sur des matériaux présentant une émission allant de 15 à 291 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$.

***Tableau 3-2** : Coefficients de variation moyens des mesures de formaldéhyde et d'acétaldéhyde réalisées à l'aide du capteur passif.*

	Nombre d'essais	Nombre de préleveurs exposés	Taux d'émission ($\mu g.m^{-2}.h^{-1}$)	Coefficient de variation (%)
Formaldéhyde	9	6	21-413	7,8 (3-15)
Acétaldéhyde	10	8	15-291	19,7 (4-40)

Le coefficient de variation moyen de l'acétaldéhyde est 2,5 fois plus élevé que celui du formaldéhyde alors que ces deux coefficients ont été déterminés pour un nombre de matériaux similaire et une gamme d'émissions comparable. De plus, l'amplitude de la plage de variation des coefficients individuels de chaque série est très différente d'un composé à l'autre. Cette plage varie entre 3 et 15 % pour le formaldéhyde et entre 4 et 40 % pour l'acétaldéhyde.

Comme le montre la figure 3-11, ci-dessous, le coefficient de variation du formaldéhyde de chaque série de prélèvements diminue lorsque le taux d'émission mesuré augmente. Plus le matériau est émetteur de formaldéhyde, plus le résultat donné par la méthode passive est précis.

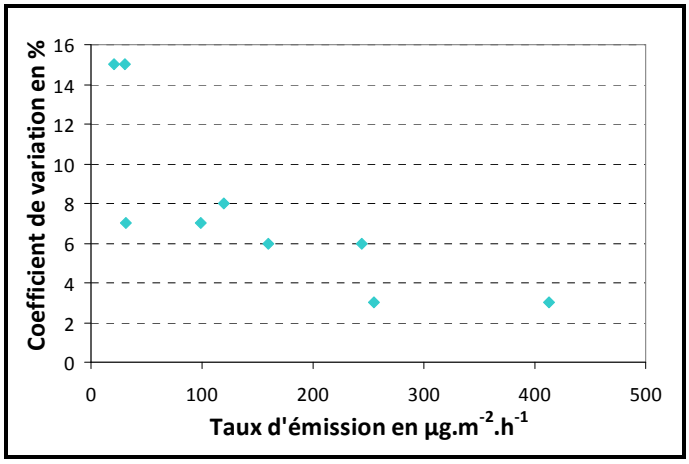


***Figure 3-11** : Coefficient de variation des mesures de formaldéhyde en fonction du taux d'émission mesuré.*

Les deux coefficients de variation les plus élevés (figure 3-11) correspondent à des prélèvements effectués sur de l'OSB qui est le matériau ayant le plus faible taux d'émission en formaldéhyde. Ce matériau a, de plus, une structure grossière pouvant entraîner une émission de formaldéhyde hétérogène à sa surface.

La figure 3-12 présente le coefficient de variation pour les mesures d'acétaldéhyde en fonction du taux d'émission. Contrairement aux résultats obtenus pour le formaldéhyde, aucune tendance n'est observée entre les coefficients de variation des mesures d'acétaldéhyde et le taux d'émission.

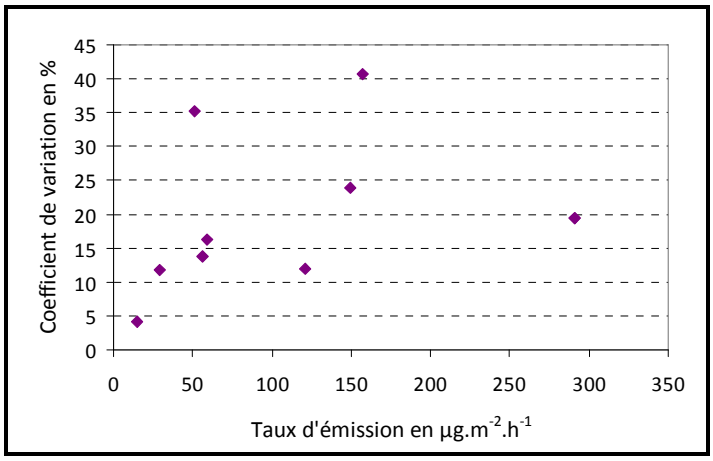


***Figure 3-12** : Coefficient de variation des mesures d'acétaldéhyde en fonction du taux d'émission mesuré.*

Les deux coefficients de variation les plus faibles ont été enregistré pour l'OSB (4%) et le contreplaqué (12%) qui sont les deux essais qui n'ont pas été réalisés sur de l'enduit de rebouchage.

Dans le but de comprendre l'origine du manque de répétabilité des mesures d'acétaldéhyde, deux séries de prélèvements ont été réalisées consécutivement, sur de l'enduit de rebouchage, aux mêmes emplacements. Huit échantillonneurs ont été exposés par série.

Le tableau 3-3 ci-dessous présente la masse en acétaldéhyde collectée sur chaque filtre, pour les deux séries de mesures, ainsi que la masse moyenne, l'écart-type et le pourcentage de variation de chaque série de prélèvements.

***Tableau 3-3** : Masses d'acétaldéhyde collectées par les échantillonneurs en µg pour deux séries de prélèvements, effectuées consécutivement, aux mêmes emplacements, sur de l'enduit de rebouchage.*

Emplacement		Série 1	Série 2
Masse collectée par le préleveur en µg	1	1,64	1,83
	2	2,42	2,65
	3	2,38	2,53
	4	1,68	1,71
	5	2,46	2,46
	6	2,35	2,32
	7	0,97	0,81
	8	1,62	1,65
Moyenne		1,94	2,00
Ecart-type		0,54	0,62
% de variation		28,00	30,96

Les masses d'acétaldéhyde collectées d'une série à l'autre, sur un même emplacement sont similaires. Par contre, dans une même série, les masses prélevées varient de 1 à 2,5 µg (Figure 3-13).

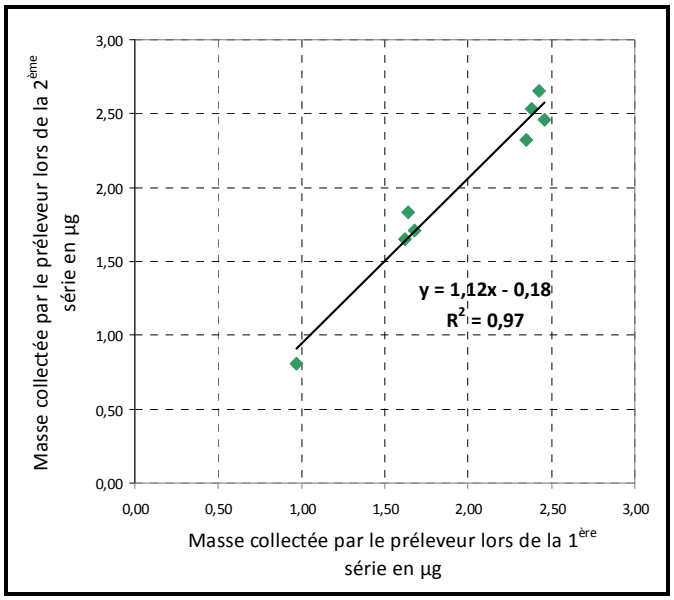


***Figure 3-13** : Taux d'émission (µg.m^{-2}.h^{-1}) de l'acétaldéhyde mesurés consécutivement lors de deux séries de mesures passives effectuées sur les mêmes emplacements.*

La dispersion des points obtenue lors de l'établissement de la droite de correspondance pour l'acétaldéhyde entre la réponse du capteur et le taux d'émission est principalement due à l'hétérogénéité des émissions à la surface des matériaux testés. Etant le seul parmi tous les matériaux testés à avoir un taux d'émission important en acétaldéhyde, l'enduit de rebouchage a tout de même été utilisé pour établir la droite d'étalonnage du préleveur en acétaldéhyde.

Avec l'étalonnage actuel une quantification précise des émissions n'est pas réalisable. Il peut néanmoins fournir plutôt une estimation semi-quantitative du taux d'émission d'un matériau. Pour ces raisons, l'évaluation de la réponse du capteur n'a pas été approfondie pour l'acétaldéhyde.

Pour améliorer la précision des mesures d'acétaldéhyde, il serait nécessaire de trouver un matériau émetteur d'acétaldéhyde présentant des émissions importantes et homogènes afin de pouvoir affiner la droite d'étalonnage du capteur passif qui a été établie.

Pour le formaldéhyde, des mesures de répétabilité sur site ont été effectuées.

Dans des chambres de résidences étudiantes (résultats d'application du capteur présentés dans le chapitre 4), des doublons ont été réalisés sur plusieurs matériaux de construction et d'ameublement. Les résultats sont présentés dans la figure 3-14 ci-dessous :

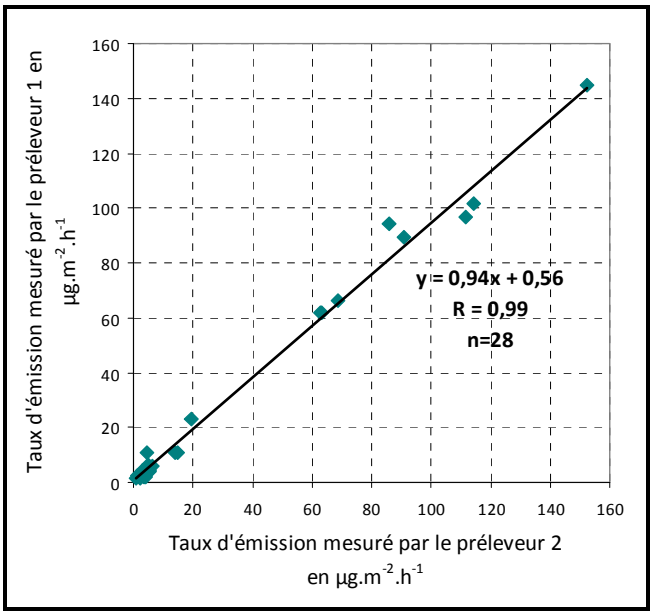


***Figure 3-14** : Taux d'émission (µg.m^{-2}.h^{-1}) du formaldéhyde mesurés deux fois, simultanément, sur le même matériau dans un environnement réel.*

Les mesures faites en doublon sur les différents matériaux sont en accord (la pente de la droite de 0,94 et R=0,99). D'après ces résultats, il est possible d'en déduire que les mesures de formaldéhyde effectuées avec le préleveur passif dans un environnement réel sont répétables.

III.5. Autres paramètres d'évaluation concernant la mesure du formaldéhyde à l'aide du capteur passif

Le paragraphe suivant présente les résultats de certains paramètres pour l'évaluation de la réponse du capteur pour les mesures de formaldéhyde uniquement. Les paramètres supplémentaires qui ont été évalués sont la conservation des échantillonneurs avant et après exposition à -20°C, l'influence de la durée d'exposition et l'influence de la température sur la mesure des taux d'émission.

III.5.1 Conservation des préleveurs avant et après l'échantillonnage

La conservation des préleveurs a été évaluée jusqu'à 21 jours avant l'échantillonnage et jusqu'à 14 jours après exposition à -20°C. Préalablement, des essais de conservation au frigo à 4 °C ont été réalisés. Ces essais n'ayant pas été concluants pour la durée de conservation souhaitée, une température plus basse de -20°C a été retenue.

- Conservation des capteurs passifs avant l'exposition

Afin d'estimer la stabilité des échantillonneurs avant prélèvement, 4 séries de 6 préleveurs ont été préparés. Une série a été analysée dans la journée, alors que les trois autres séries ont été placées au congélateur à -20°C, et analysées 7, 14 et 21 jours après. Un test ANOVA (Analysis Of Variance) a été effectué afin de comparer les résultats obtenus à un degré de confiance de 95 % (Marchand *et al*., 2008). Les résultats sont présentés dans le tableau 3-4, ci-dessous.

***Tableau 3-4** : Masses de formaldéhyde en µg présentes dans les capteurs passifs analysés le jour de leur préparation, puis 7, 14, et 21 jours après et conservés à -20°C (N=6)*

	J 0	J 7	J 14	J 21	Test ANOVA
Moyenne±Ecart-type	0,028±0,005	0,021±0,003	0,026±0,009	0,033±0,012	P=0,111

Les résultats du test ANOVA effectué sur cette série de données ne montrent pas de différences significatives entre les groupes.

Il est donc possible de conserver les filtres imprégnés pendant une période de 21 jours à -20°C avant leur exposition.

- Conservation des capteurs passifs après l'exposition

La conservation après exposition a été évaluée à partir de l'exposition de 3 séries de 6 préleveurs sur un matériau émetteur en formaldéhyde. Le matériau choisi était un médium avec un taux d'émission de 117 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. La première série a été analysée le lendemain de l'exposition, la deuxième et la troisième après respectivement 8 et 15 jours de stockage à -20°C. Le tableau 3-5 rassemble les résultats obtenus.

***Tableau 3-5** : Masses de formaldéhyde en µg mesurées dans des capteurs passifs exposés, conservés à -20°C et analysés le lendemain de leur exposition, puis 8 et 15 jours après (N=6)*

	J0	J8	J15	Test ANOVA
Moyenne±Ecart-type	3,61±0,64	3,25±0,12	2,89±0,37	P=0,079

Les résultats du test ANOVA effectué sur cette série de données n'indiquent pas de différences significatives entre les différents groupes à un degré de confiance de 95 %.

Les capteurs passifs exposés peuvent donc être analysés jusqu'à 15 jours après leur exposition en les conservant à -20°C.

III.5.2 Influence de la durée d'exposition

3 séries de 6 préleveurs ont été exposées sur un même matériau avec différentes durées d'exposition. Les durées choisies étaient de 4, 6 et 8 heures. Ces prélèvements ont été effectués sur de l'aggloméré (matériau présentant un taux d'émission de l'ordre de 200 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$, évalué par la méthode de la chambre d'essai d'émission).

Les résultats sont donnés dans le tableau 3-6, ci-dessous.

***Tableau 3-6** : Moyenne et écart-type des taux d'émission de formaldéhyde (µg.m^{-2}.h^{-1}) mesurés par l'échantillonneur passif sur le même matériau avec différentes durées d'exposition à 23°C.*

4 heures	6 heures	8 heures	Test ANOVA
161,9 ± 15,5	166,3 ± 12,4	180,0 ± 6,8	p=0,076

Le test ANOVA, effectué sur ces trois séries de mesures, n'indique pas de différence significative sur la mesure du taux d'émission pour des durées d'exposition de 4, 6 ou 8 heures.

III.5.3 Influence de la température

Afin de vérifier l'impact de la température sur le prélèvement passif, des essais à 23 et 35°C ont été effectués. 6 préleveurs ont été exposés à chaque température. En parallèle, des prélèvements actifs sur cartouches de DNPH ont été réalisés (n=2) (Tableau 3-7). Le matériau utilisé pour ces essais est du médium.

***Tableau 3-7** : Moyenne et écart-type des taux d'émission de formaldéhyde (µg.m^{-2}.h^{-1}) mesurés sur un même matériau avec le préleveur passif et en chambre d'essai d'émission à différentes températures.*

	23°C	35°C
Echantillonneur passif	243,9 ± 6,5	829,0 ± 104,5
Méthode de référence (Chambre d'essai d'émission)	251,4 ± 9,1	739,2 ± 0,1
Test ANOVA	p=0,309	p=0,290

D'après les résultats du test ANOVA obtenu sur les deux séries de mesures, à 23 et à 35°C, la température n'a pas d'effet significatif sur les réponses de l'échantillonneur à un degré de confiance de 95 %. Le préleveur peut donc être utilisé dans une large gamme de températures couvrant les températures rencontrées en environnement intérieur.

IV Conclusion

Dans le but de mesurer en environnement intérieur les émissions de matériaux, un préleveur passif a été développé et testé sur plusieurs matériaux et dans différentes conditions d'utilisation.

La première partie de ce travail a été de choisir la longueur de diffusion adéquate pour l'échantillonnage ; la hauteur retenue est de 20 mm. Une droite de calibration, en référence à une méthode normalisée de mesure des taux d'émission a ensuite été établie pour chacun des deux composés ciblés. Les coefficients directeurs obtenus sont de 4,93x10^{-3} pour le formaldéhyde et de 1,08x10^{-3} pour l'acétaldéhyde. Ces droites d'étalonnage ont été établies sur de large gamme d'émission comprises entre 21 et 413 µg.m^{-2}.h^{-1} pour le formaldéhyde et entre 15 et 291 µg.m^{-2}.h^{-1} pour l'acétaldéhyde.

Les performances du préleveur ont ensuite été évaluées. Le taux de recouvrement analytique de la méthode, pour les deux aldéhydes visés est de 100 %. Les limites de détection, pour 6 heures

d'exposition, sont de 1,2 µg.m^{-2}.h^{-1} pour le formaldéhyde et de 8,2 µg.m^{-2}.h^{-1} pour l'acétaldéhyde, ce qui apparait être suffisant pour des mesures d'émission de matériaux. Les coefficients de variation pour les mesures d'acétaldéhyde étant élevé (19,7 % en moyenne), le développement de la méthode sur ce composé n'a pas été poursuivi. Pour les mesures de formaldéhyde, le coefficient de variation moyen est de 7,8 %. Les capteurs peuvent être conservés à -20°C jusqu'à 21 jours avant l'exposition et sur une durée de 15 jours après l'exposition. Enfin, la durée d'exposition peut varier entre 4 et 8 heures et sur une plage de température comprise entre 23 et 35°C sans effet sur la mesure. De plus, des essais de répétabilité sur le terrain ont été effectués pour le formaldéhyde. Les résultats de ces essais montrent une bonne répétabilité de la mesure dans des environnements réels.

Le préleveur développé est donc adapté à la quantification les taux d'émission de matériau de construction et d'ameublement en formaldéhyde et à l'identification des sources principales de formaldéhyde et d'acétaldéhyde dans une pièce. Une application sur site, dans des conditions réelles est nécessaire pour valider ce capteur. Les résultats de cette application font l'objet du chapitre suivant.

Ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans Analytical Methods et présenté en annexe 4.

Chapitre 4: Estimation de la constante d'élimination du formaldéhyde (k) en air intérieur

I Introduction

Pour le calcul de la concentration intérieure en formaldéhyde à partir du modèle d'équilibre des masses, la constante d'élimination (k) du formaldéhyde en air intérieur est nécessaire. Cette constante englobe des processus d'élimination du formaldéhyde en air intérieur (ou puits) autres que le taux de renouvellement d'air. Elle rassemble donc les phénomènes d'adsorption du composé sur les surfaces et les réactions de ce composé en phase homogène et hétérogène.

Pour le formaldéhyde, la valeur de *k* est peu documentée dans la littérature. Traynor *et al*., (1982) ont mesuré une valeur de 0,40 ± 0,24 h^{-1} (n=5) déduite de la décroissance de la concentration du formaldéhyde suite à la mise en fonctionnement d'une cuisinière dans une chambre environnementale de grand volume (27 m^3).

Afin de vérifier cette valeur dans un environnement intérieur réel, des expériences in-situ permettant la détermination de la constante d'élimination du formaldéhyde ont été réalisées. Ces essais ont été effectués dans trois chambres des résidences étudiées précédemment.

II Protocole expérimental

La constante *k* intègre tous les processus d'élimination du composé (adsorption, réactions hétérogènes sur les surfaces et réactions homogènes et hétérogènes dans l'air).

Dans le cas d'un gaz passif (non réactif), *k* est égal à 0 et la décroissance du gaz est donnée par l'équation 4-1, rappelée ci-dessous. On suppose que la concentration évolue en suivant une cinétique d'ordre 1.

$$\ln C_t = -at + \ln C_0 \qquad [4\text{-}1]$$

Comme pour la détermination du taux de renouvellement d'air, la constante d'élimination d'un composé peut être déterminée à partir du suivi de la décroissance de la concentration de ce composé. Dans le cas d'un gaz réactif, la décroissance de la concentration dans les environnements intérieurs correspond à la somme du taux de renouvellement d'air et de la constante d'élimination. L'équation 4-1, ci-dessus devient alors (équation 4-2) :

$$\ln C_t = -(a+k)t + \ln C_0 \qquad [4\text{-}2]$$

La constante k correspond donc à la différence de pente entre la droite établie pour le gaz traceur (CO_2) et celle du composé d'intérêt. D'après cette équation, on suppose également que la décroissance de la concentration du composé d'intérêt suit une cinétique d'ordre 1.

Afin de déterminer la constante d'élimination du formaldéhyde, des injections de CO_2 et de formaldéhyde ont été effectuées simultanément dans une pièce et la décroissance des concentrations de ces deux gaz a fait l'objet d'un suivi temporel. 70 litres de CO_2 ont été injectés ponctuellement, provenant d'une bouteille de CO_2 à 99,5 % (Air Liquide) utilisé également pour la mesure du taux de renouvellement d'air. Une bouteille à une concentration de 100 ppm de formaldéhyde dans de l'azote (Messer) a été utilisée comme source de formaldéhyde. Un volume d'environ 40 litres a été injecté dans la pièce et mesuré à l'aide d'un compteur à gaz. Un ventilateur a été mis en marche au moment des injections, et durant 5 minutes afin d'homogénéiser les concentrations de ces gaz dans la pièce. La concentration de CO_2 a été mesurée en continu à l'aide de la sonde Datalogger Testo term 400, 0632.1240. Pour le formaldéhyde, des prélèvements actifs sur des cartouches de DNPH (Sep-Pak) ont été effectués avec un débit constant de 1 $L.min^{-1}$ à l'aide d'un dispositif comprenant une pompe et un RDM. Ces prélèvements ont été successifs et d'une durée de 10 min durant la première heure et de 15 min pour les deux heures suivantes. Ces prélèvements ont ensuite été analysés par HPLC-UV au laboratoire afin de déterminer l'évolution de la concentration en formaldéhyde dans la pièce. Lors de chaque essai, la température et l'humidité relative dans la pièce ont également été suivies avec une sonde Testo 400 (ref : 0635.154).

Cinq essais ont été effectués pour déterminer la constante *k* dans trois chambres différentes. Ces essais ont été réalises dans des chambres d'une des résidences décrites dans le chapitre 3. Ces chambres ont donc une surface d'environ 11 m² et sont meublées mais non occupées. Les ouvrants de ces pièces ont été gardés fermés pendant au moins 24 heures avant les mesures afin que les concentrations et les émissions soient dans un état d'équilibre.

III Résultats et discussion

La figure 4-1 présente les cinq courbes de décroissance de la concentration du formaldéhyde au cours du temps obtenues lors de ces essais pour les trois pièces testées.

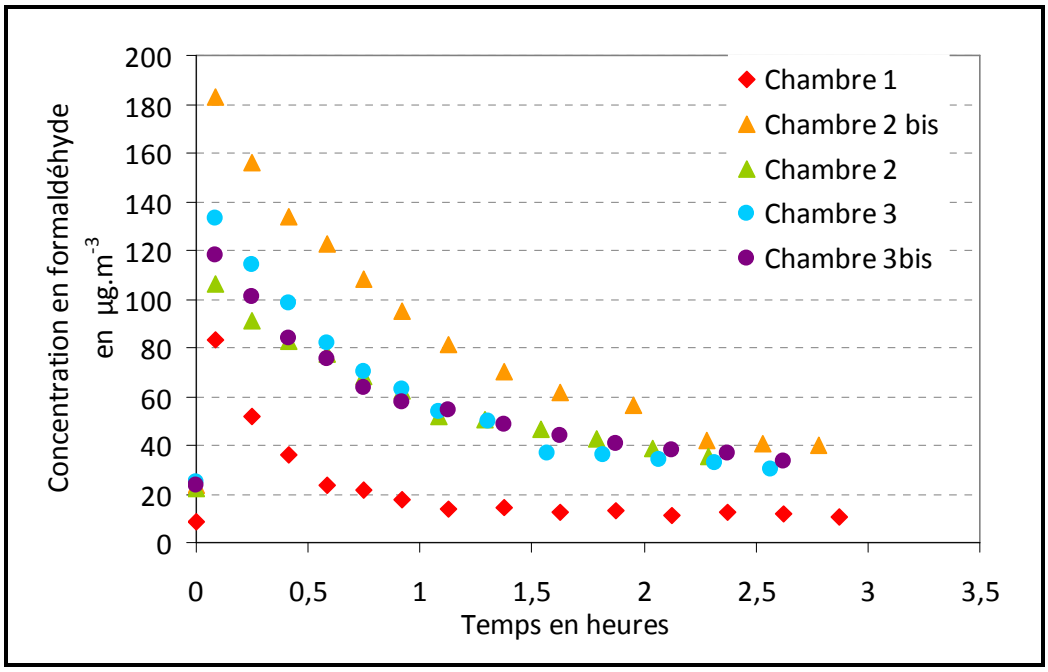


***Figure 4-1** : Décroissance des concentrations en formaldéhyde en fonction du temps lors des essais dans les chambres. Le début de la phase d'injection est réalisée à t=0 min.*

Le logarithme de la concentration en fonction du temps permet d'obtenir une droite dont la valeur absolue du coefficient directeur est la somme du taux de renouvellement d'air dans la pièce et de la constante d'élimination du formaldéhyde en air intérieur ($a+k$).

La figure 4-2, ci-dessous, présente pour chacun des 5 essais effectués le logarithme du ratio de la concentration sur la concentration maximale en fonction du temps pour les deux composés (CO_2 et formaldéhyde).

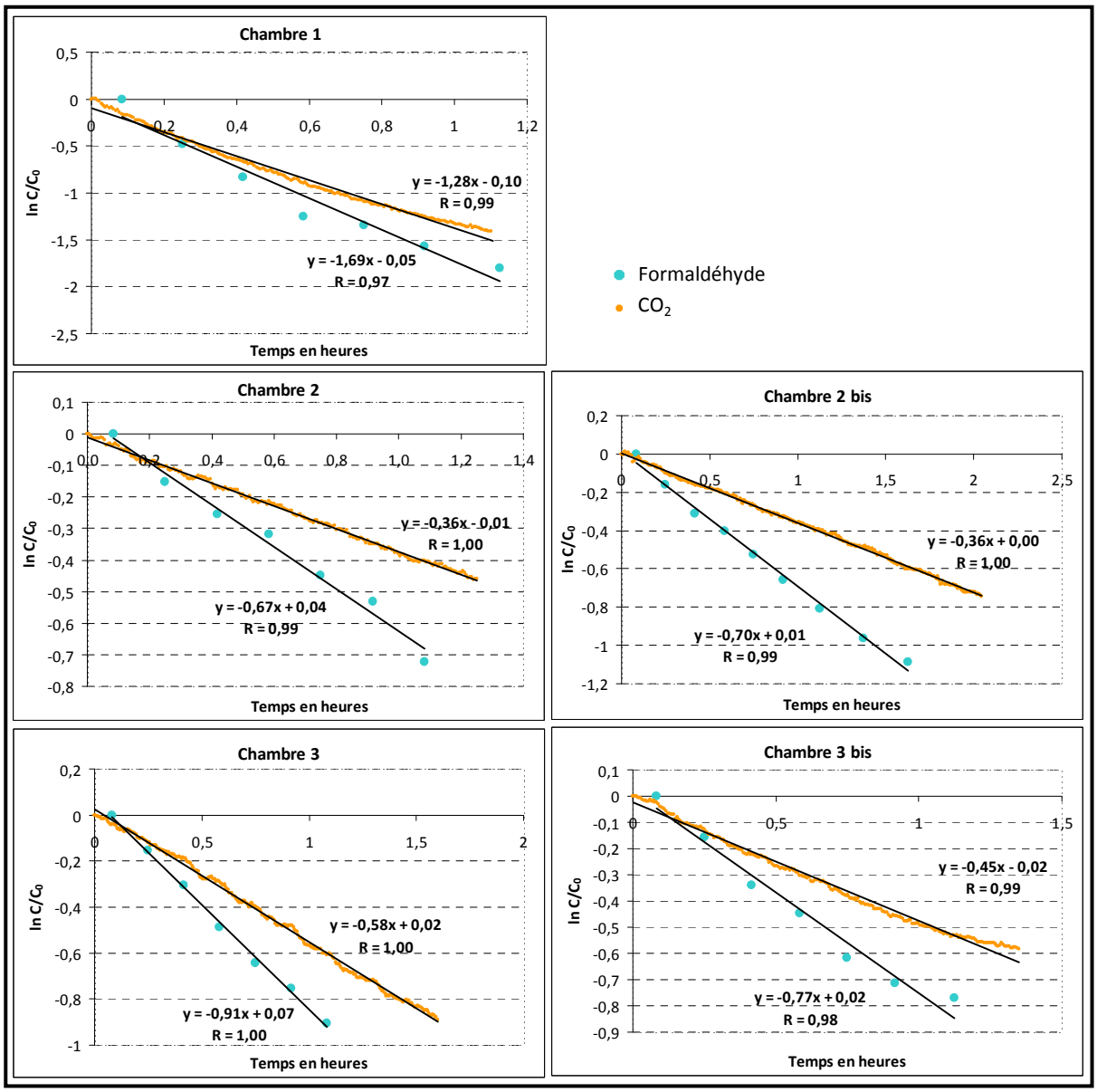


***Figure 4-2** : Evolution du logarithme du ratio de la concentration sur la concentration maximale pour les deux composés (CO_2 et formaldéhyde) après la phase d'injection.*

La soustraction de la pente de la droite de décroissance du CO_2 (*a*) à celle de la droite de décroissance du formaldéhyde donne la valeur de la constante d'élimination du formaldéhyde (*k*) exprimé en h^{-1}.

Les conditions environnementales dans les chambres au moment des essais sont celles typiquement rencontrées dans les environnements intérieurs, avec une température proche de 21°C, une humidité relative comprise entre 30 et 40 % et un taux de renouvellement d'air de l'ordre de 0,3 à 0,6 h^{-1}. Toutefois, dans la chambre 1, les conditions sont plus atypiques, avec une température basse (16°C) et un taux de renouvellement d'air élevé (1,28 h^{-1}). La température plus faible mesurée dans cette chambre semble être à l'origine d'une légère augmentation de la constante d'élimination obtenue pour cet essai. Si le principal processus d'élimination est l'adsorption sur les surfaces, une

diminution de la température aura pour effet d'augmenter la constante d'élimination. Cette tendance est en accord avec nos observations.

En moyenne, la concentration intérieure de formaldéhyde a été augmentée de 6,5 fois par rapport à la teneur initialement présente dans la pièce (Tableau 4-1). D'un essai à l'autre, ce ratio varie entre 4,8 et 9,6 sans qu'il y ait d'effet notable sur la valeur de k.

La valeur moyenne de la constante d'élimination du formaldéhyde k, calculée à partir de 5 essais, est de 0,34 h^{-1}. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les taux de renouvellement d'air mesurés dans deux des trois chambres échantillonnées (0,36 à 0,58 h^{-1}), ce qui signifie que le formaldéhyde présent dans ces environnements est éliminé dans des proportions assez équivalentes par le renouvellement de l'air et par les processus d'élimination.

***Tableau 4-1** : Température, humidité, ratio entre la concentration de formaldéhyde initiale et celle mesurée tout de suite après l'injection, taux de renouvellement d'air (a), somme du taux de renouvellement d'air et de la vitesse d'élimination du formaldéhyde (a+k) et différence entre ces deux valeurs (k)*

	Température (°C)	Humidité relative (%)	Ratio $C_{injectée}/C_{initiale}$	a (h^{-1})	$a+k$ (h^{-1})	$a-(a+k)=k$ (h^{-1})
1	16,3	30,4	9,6	1,28	1,69	0,41
2	22,2	32,8	4,8	0,36	0,67	0,31
2 bis	22,3	32,8	7,9	0,36	0,70	0,34
3	21,8	33,8	5,4	0,58	0,91	0,33
3 bis	20,9	36,1	5	0,45	0,77	0,32
					Moyenne	0,34
					Ecart-type	0,04

D'après le tableau 4-2, la constante d'élimination du NO_2 en environnement intérieur a été calculée de 0,94 h^{-1} (Yang *et al*., 2004 b), ce qui est bien supérieur à celle du formaldéhyde. L'ozone a une constante d'élimination encore bien plus élevée, de 2,80 h^{-1} mesurée dans des séjours de 43 maisons du sud de la Californie (Lee *et al*., 1999). La vitesse de déposition des particules fines de diamètre compris entre 0,5 et 0,8 µm (Chao *et al*., 2003) est du même ordre de grandeur que la constante d'élimination du formaldéhyde en environnement intérieur. En effet, pour ces particules, le taux de déposition a été mesuré de 0,27 h^{-1} dans des résidences. Il varie toutefois entre 0,27 et 1,00 h^{-1} pour des tailles de particules comprises entre 0,5 et 10 µm.

Par rapport à la constante d'élimination ou au temps de demi-vie des autres aldéhydes présentés dans le tableau 4-2, le formaldéhyde est éliminé très rapidement des environnements intérieurs (de 1,7 h à 2 h). Dans l'air extérieur, la voie d'élimination la plus rapide est la photolyse se produisant durant les heures d'ensoleillement et qui suit deux schémas réactionnels.

$$HCHO + h\nu \longrightarrow H_2 + CO$$
$$\searrow H^* + HC^*O$$

Un temps de demi-vie allant de 1,6 h à 6 h (Atkinson, 1995) a été évalué pour le formaldéhyde, basé sur ces réactions de photolyse.

Les temps de demi-vie du formaldéhyde en air intérieur se situent dans la fourchette basse de ceux reportés pour l'air extérieur. L'élimination du formaldéhyde dans les environnements

intérieurs est donc rapide. Il n'y a donc pas de rémanence de ce composé dans l'air, à l'inverse de l'acroléine. Ceci ne peut expliquer les niveaux élevés de formaldéhyde observés dans les environnements intérieurs. Seule l'abondance des sources intérieures et leurs émissions continuelles peuvent être des éléments d'explication.

***Tableau 4-2** : Constante d'élimination et temps de demi-vie de différents composés en air intérieur.*

Composé	Constante d'élimination k (h^{-1})	Temps de demi-vie (h)	Type d'essai
Ozone	2,80	0,2	n= 43 Mesure de la décroissance de la concentration intérieure en introduisant de l'air extérieur plus concentré en ozone (Lee *et al*., 1999)
NO_2	0,94	0,7	n = 23 Mesure de la décroissance de la concentration injectée à l'aide d'une bouteille dans des maisons à Séoul, Corée (Yang *et al*., 2004)
PM	0,27-1,0	2,6-0,7	n = 6 Mesure de la décroissance de la concentration dans des environnements réels *a*=1,28 h^{-1} (Chao *et al*., 2003)
Formaldéhyde	0,40	1,7	n = 5 Mesure de la décroissance de la concentration émise par une cuisinière dans une chambre environnementale de 27 m^3 (Traynor *et al*., 1982)
	0,34	2,0	n = 5 Cette étude
Acroléine	0,05	14,4	n = 4 (acroléine : n=3) Mesure de la décroissance des concentrations émises par la cuisson dans un studio. *a*= 0,063 h^{-1} (Seaman *et al*., 2009)
Hexanal	0,06	12	
Heptanal	0,14	4,8	

IV Conclusion

La valeur de la constante d'élimination du formaldéhyde déterminée par des essais en environnement réel est proche de celle reportée dans la littérature de 0,40 h^{-1} (Traynor *et al*., 1982) déterminée en chambre environnementale. Celle utilisée lors de l'application du modèle d'équilibre des masses dans le chapitre précédent a été de 0,36 h^{-1} (Liu *et al*., 2006). La valeur expérimentale trouvée (0,34 ± 0, 04 h^{-1}), confirme bien celle utilisée dans l'application du modèle d'équilibre des masses.

De plus, la valeur de cette constante montre que le formaldéhyde est un composé qui est très rapidement éliminé dans les environnements intérieurs et que son abondance dans ces lieux clos semble essentiellement due aux émissions.

Ces essais feront l'objet d'une publication future, actuellement en cours de rédaction.

Chapitre 5: Utilisation de l'échantillonneur passif dans des chambres de trois résidences étudiantes

Parmi tous les polluants rencontrés en air intérieur, le formaldéhyde est un des composés le plus étudié en raison de son abondance, de son rôle dans les allergies respiratoires et dans l'asthme (Wieslander *et al*., 1997) et de ses propriétés cancérigènes (IARC, 2004).

Les sources intérieures de formaldéhyde sont nombreuses et peuvent être continues comme les meubles en bois aggloméré ou discontinues comme la fumée de cigarettes ou les combustions intérieures (Dassonville *et al*., 2009). Ces concentrations élevées peuvent aussi être liées aux réactions entre des COV insaturés (terpène et styrène) et l'ozone produisant du formaldéhyde (Nicolas *et al*., 2007). Toutefois, dans une étude de Hodgson *et al*., (2002), l'analyse de niveaux élevés de formaldéhyde à l'intérieur de maisons neuves (autour de 95 $\mu g.m^{-3}$) a permis de désigner comme sources principales les produits à base de bois reconstitué comme l'aggloméré et le contreplaqué.

Cependant, même si les sources de formaldéhyde sont théoriquement identifiées, il est difficile de déterminer dans un environnement intérieur contaminé les sources responsables des niveaux élevés de concentrations observés sans mesurer directement les émissions des matériaux présents dans la pièce. C'est pourquoi, un préleveur passif a été développé afin de mesurer les taux d'émission directement sur site. Ce préleveur et ses performances ont été présentés dans le chapitre précédent. Ce chapitre vise à exposer les résultats de la première application de terrain de cet échantillonneur passif, dans des chambres de résidences étudiantes.

Les objectifs de cette première application sont : (i) de déterminer les émissions de formaldéhyde provenant de toutes les surfaces et de tous les matériaux présents dans les chambres afin d'identifier et de quantifier leur contribution à la concentration intérieure, (ii) d'examiner les relations entre les concentrations intérieures de formaldéhyde, les taux d'émission mesurés, et les paramètres environnementaux relevés dans les pièces et (iii) de comparer les concentrations mesurées dans les chambres avec celles calculées à l'aide d'un modèle d'équilibre des masses utilisant les taux d'émission comme données d'entrée.

I Description des environnements intérieurs étudiés

Les prélèvements ont été effectués du mois de septembre 2009 à mars 2010 dans 24 chambres de trois résidences de l'école des Mines de Douai. Huit chambres inoccupées ont été investiguées dans chaque résidence. Ces résidences sont des immeubles de 4 à 5 étages situées dans le centre ville de Douai et construits en 1998, 1975, 1991 pour R1, R2 et R3, respectivement. La résidence R2 a été entièrement réhabilitée en 2003, tout a été repeint et le mobilier a été changé.

Ces chambres sont très semblables d'une résidence à l'autre (figure 5-1). Elles ont une surface d'environ 10 m² et sont meublées de la même façon. Le mobilier se compose d'un lit, d'une ou deux armoires, d'étagères, d'un bureau, d'un meuble bas à tiroirs et d'une chaise. Les murs sont

recouverts de papier peint. Le plafond est en ciment peint. Le sol est recouvert de parquet ou de revêtements plastiques selon les résidences. Chaque chambre a une fenêtre, et deux portes, une porte d'entrée et une porte donnant sur la salle de bain.

Une extraction d'air mécanique située dans la salle de bain assure la circulation de l'air dans la pièce. L'air entrant provient principalement de l'extérieur par la baguette de ventilation de la fenêtre et pour une faible part, du couloir à travers des fuites au niveau de la porte d'entrée de la chambre. Les flux d'air entrant dans les pièces seront évalués.

D'après le tableau 5-1, ci-dessous, la surface moyenne des chambres, leur volume moyen et le rapport entre la surface du mobilier et la surface du bâti (murs, plafond sol et portes) sont du même ordre de grandeur dans les trois résidences. Ce ratio des surfaces est assez élevé c'est-à-dire que la surface de mobilier présente dans les pièces est élevée et presque égale à celle du bâti.

***Tableau 5-1** : Superficie moyenne, volume moyen et rapport entre la surface des meubles et la surface du bâti.*

	Surface (m^2)	Volume (m^3)	S meubles/ S bâti
R 1	11,2	26,5	0,8
R 2	9,3	23,1	0,6
R 3	10,0	24,1	0,8



***Figure 5-1** : Chambre de chacune des résidences.*

II Matériel et méthodes

II.1. Mesure des taux d'émission

Le taux d'émission de chaque matériau et surface présent dans la pièce a été mesuré à l'aide du préleveur passif décrit dans le chapitre 2.

13 à 15 prélèvements ont été effectués dans chaque chambre et la durée d'échantillonnage a été fixée à 6 heures. Les échantillonneurs ont été placés sur tous les matériaux présents dans la pièce, comme représenté sur la figure 5-2. Dans chaque chambre, le sol, les murs, le plafond, les portes, le bureau, la ou les armoires, les étagères, le bois de lit et le sommier ont été échantillonnés.

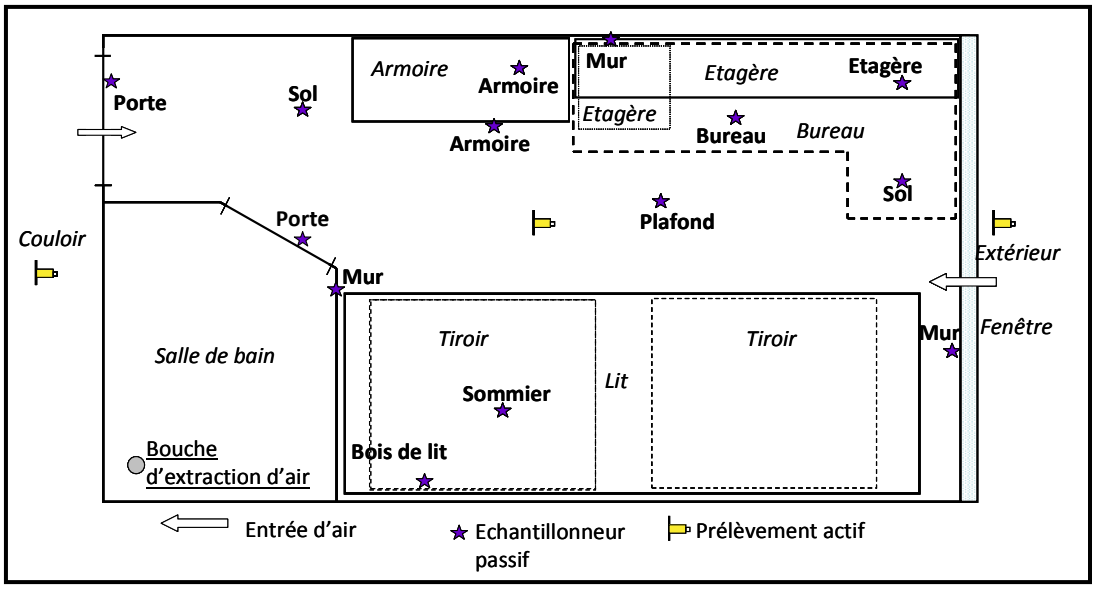


***Figure 5-2** : Schéma d'une chambre échantillonnée et localisation des points de mesure.*

L'aire de chaque meuble ou surface échantillonnée a été systématiquement mesurée afin de calculer la quantité de formaldéhyde émise par surface en $\mu g.h^{-1}$.

Avant chaque échantillonnage, les portes et la fenêtre ont été maintenues fermées pendant au moins 12 heures afin d'atteindre un état d'équilibre des émissions et de la concentration.

II.2. Mesure des concentrations intérieures, extérieures et du couloir

Simultanément à l'échantillonnage passif des taux d'émission, des mesures des concentrations intérieure, extérieure et du couloir adjacent à la chambre échantillonnée ont été effectuées pour chaque chambre. Ces prélèvements actifs de 6 h ont été réalisés à l'aide de cartouches de DNPH (Sep-Pak, Waters, France), d'une pompe (N86KN18, KNF, Allemagne) et d'un régulateur de débit massique à un débit de prélèvement de 200 $mL.min^{-1}$. Ce débit a été mesuré

avant et après chaque prélèvement à l'aide d'un débitmètre (DryCal DC-Lite) certifié par le Laboratoire National d'Essai. Le débit moyen mesuré a été utilisé pour le calcul de la concentration.

Le prélèvement dans la pièce a été effectué à une hauteur d'environ 1,20 m, au centre de la pièce. Celui du couloir a été réalisée à 1,20 m également, proche de la porte d'entrée de la chambre échantillonnée. A l'extérieur, le prélèvement a été réalisé près de la fenêtre de la chambre investiguée, à environ 20 cm de la surface de celle-ci. Pour les prélèvements extérieurs un scrubber d'ozone contenant du KI a été utilisé afin d'éviter l'interférence de l'ozone sur le prélèvement du formaldéhyde (Helming, 1997).

Les cartouches ont été stockées à -20°C dans des sacs zippés en aluminium avant et après le prélèvement.

II.3. Calcul de la concentration intérieure à l'aide d'un modèle d'équilibre des masses

La plupart des approches permettant de calculer la concentration d'un polluant dans l'air intérieur prennent en compte quatre processus basiques décrivant le comportement du composé en environnement intérieur. Deux de ces processus augmentent la concentration intérieure du composé. Ce sont le flux de composés provenant de l'extérieur et les émissions des sources intérieures. Les deux autres processus contribuent à la diminution de la concentration intérieure en composé. Ce sont le flux de composés sortant de l'environnement intérieur et le taux d'élimination du composé à l'intérieur induit par les processus chimique et physique que sont l'adsorption sur les surfaces, les réactions homogènes dans l'air et les réactions hétérogènes sur les surfaces. Ces processus ont été mis en équation dans un modèle d'équilibre des masses proposé par Dockery et Spengler (1981). L'environnement intérieur est considéré comme un volume homogène en concentration dans lequel les polluants secondaires potentiellement formés par réactions photochimiques ne sont pas pris en compte. L'expression mathématique de la variation de la concentration du composé dans l'environnement intérieur est la suivante (équation 5-1) :

$$dC = \underbrace{P\,a\,C_0\,dt}_{\text{Composante extérieure}} + \underbrace{Q/V\,dt}_{\text{Composante d'émission}} - \underbrace{(a+k)C\,dt}_{\text{Composante d'élimination}} \qquad [5\text{-}1]$$

Dans laquelle C est la concentration du contaminant dans l'air intérieur en $\mu g.m^{-3}$, t est la durée en heure, C_0 est la concentration en composé de l'air entrant dans la pièce en $\mu g.m^{-3}$, P est le taux de pénétration du composé de l'extérieur vers l'intérieur du bâtiment, a est le taux de renouvellement de l'air en h^{-1}. Q est la somme des émissions de l'ensemble des matériaux présents dans la pièce échantillonnée pondérées par leur surface en $\mu g.h^{-1}$, V est le volume de la pièce en m^3 et k est la constante d'élimination du composé en h^{-1}.

Lorsque le système est dans un état d'équilibre, c'est-à-dire que C, C_0, P, a, k et Q sont constants pendant la durée t, l'intégration de l'équation 5-1 donne l'équation 5-2 :

$$C = \frac{a\,P}{a+k} C_0 + \frac{Q}{V}\frac{1}{a+k} \qquad [5\text{-}2]$$

Dans le cas présenté ici, la concentration extérieure peut avoir deux origines différentes. En effet, la majeure partie du flux de composés entrant dans la pièce provient de l'extérieur. Mais, compte tenu de la configuration de la ventilation, une partie peut provenir du couloir. En considérant ces deux apports, l'équation ci-dessus s'écrit alors (équation 5-3) :

$$C_{in} = \left(\frac{xa\ P}{xa+k}C_{ext} + \frac{(1-x)a\ P}{(1-x)a+k}C_{Cou}\right) + \frac{Q}{V}\frac{1}{a+k} \qquad [5\text{-}3]$$

dans laquelle, x est la part du taux de renouvellement d'air provenant de l'extérieur, C_{ext} est la concentration de l'air extérieur en µg.m^{-3} et C_{cou} est la concentration de l'air du couloir en µg.m^{-3}.

En examinant les relations entre les concentrations extérieure et intérieure, des études précédentes (Lewis et Zweidinger, 1992 ; Lui *et al*., 2006) ont montré que le taux de pénétration du formaldéhyde, P, pouvait être considéré comme égal à 1. Dans ce cas, le flux de formaldéhyde ne subit aucune perte durant le passage de l'extérieur vers l'intérieur. Une valeur de P =1 a donc été considérée dans cette étude.

Pour le calcul de C, il est aussi nécessaire de connaître la valeur de la constante d'élimination du formaldéhyde, k. Une valeur de k de 0,36 h^{-1} a été déterminée expérimentalement par Traynor *et al*., (1982) et reportée dans la littérature (Nazaroff et Cass, 1986). Celle-ci a été utilisée dans le calcul de la concentration intérieure. Cependant, afin de la vérifier, des essais dans les environnements étudiés ont été réalisés. Les résultats obtenus font l'objet du chapitre 4.

La part du taux de renouvellement d'air provenant du couloir (x) a été estimée expérimentalement en mesurant le taux de renouvellement d'air dans la pièce lorsque la porte d'entrée est calfeutrée à l'aide de bandes adhésives.

Tous les autres paramètres de l'équation 5-3, a, C_{ext}, C_{cou}, Q et V ont été mesurés pour chaque chambre échantillonnée. La concentration intérieure a alors été calculée et comparée à la concentration mesurée par échantillonnage actif.

II.4. Mesure du taux de renouvellement d'air et évaluation des flux d'air entrant dans la pièce

Pour déterminer le taux moyen de renouvellement d'air d'une pièce, une quantité d'un gaz traceur est introduite uniformément dans cette pièce et la décroissance de la concentration de ce traceur est suivie au cours du temps. De nombreux gaz peuvent être utilisés comme traceur : l'éthane, le méthane, l'hexafluorure de soufre (SF_6), le dioxyde de carbone, le dioxyde d'azote (ATSDM, 2006).

Si l'exfiltration du gaz traceur est constante, que sa concentration est uniforme dans la pièce, qu'aucune réaction ne se produit entre le traceur et les autres composés chimiques présents dans l'air de la pièce, que les processus d'élimination sont négligeables et qu'aucune autre source de ce gaz n'est présente dans la pièce, la décroissance de la concentration suit une cinétique d'ordre 1 qui peut être décrite par l'équation suivante (équation 5-4) :

$$\frac{dC}{dt} = -aC \qquad [5\text{-}4]$$

où *a* est le taux de renouvellement d'air en h^{-1}, *t* est le temps en h, et *C* est la concentration en gaz traceur en $\mu g.m^{-3}$. Cette équation 5-4 peut ensuite être intégrée entre le temps t_0 et t pour donner (équation 5-5 et 5-6):

$$\int_{C_0}^{C_t} \frac{dC}{C} = -a\int_{t_0}^{t} dt \qquad [5\text{-}5]$$

$$ln\frac{C_0}{C_t} = -at \qquad [5\text{-}6]$$

dans laquelle C_0 et C_t sont les concentrations du gaz traceur aux temps 0 et *t* respectivement.

Il apparaît alors une relation linéaire entre *ln* C_t et le temps *t* (équation 5-7). Le taux de renouvellement d'air dans la pièce investiguée est déduit de l'estimation de la pente de cette droite qui est égale à -*a*.

$$\ln C_t = -at + \ln C_0 \qquad [5\text{-}7]$$

La durée minimum du test dépend du taux de renouvellement d'air supposé de la pièce échantillonnée (tableau 5-2).

***Tableau 5-2** : Exemple de la durée minimale du test pour la mesure du taux de renouvellement d'air (ATSDM, 2000)*

Taux de renouvellement d'air (h^{-1})	Durée minimum du test (h)
0,25	4
0,5	2
1	1
2	0,5
4	0,25

Dans une étude réalisée en 2004, He *et al*., (2004) comparent les taux de renouvellement obtenus à partir de mesures effectuées en utilisant du SF_6 et du CO_2. Ils obtenaient des résultats comparables avec ces deux traceurs puisqu'ils mesurent un taux de renouvellement de 3,15 h^{-1} avec du SF_6 et de 3,34 h^{-1} avec du CO_2 dans une pièce possédant une ventilation mécanique. De même, dans une pièce où la ventilation était utilisée au minimum, le taux de renouvellement mesurés était de 0,96 h^{-1} avec SF_6 et 0,76 h^{-1} avec du CO_2.

Dans cette étude, le gaz utilisé a été du CO_2, car c'est un gaz déjà présent en air intérieur, non toxique, et bon marché et qui est non réactif.

Pour limiter les sources intérieures de CO_2 et les interférences, les mesures ont été effectuées dans une pièce vide de toute présence humaine et répétées deux fois pour avoir une estimation plus précise du taux de renouvellement d'air.

Dans notre application, le CO_2 injecté dans la pièce provient d'une bouteille de CO_2 à 99,5 % fournie par la société Air Liquide (Air Liquide, Loos, France). Le volume de gaz injecté au centre de la pièce, est de l'ordre de 40 L contrôlé à l'aide d'un compteur à gaz. Un ventilateur est mis en marche au moment de l'injection du gaz et durant 5 min afin d'homogénéiser la concentration de CO_2 dans la pièce. La décroissance du CO_2 est ensuite suivie et enregistrée à l'aide d'une sonde (Datalogger Testo term 400, CO_2 0632.1240, Testo, Forbach, France), une mesure est effectuée toutes les 20 secondes

pendant deux heures et demi, compte tenu des taux de renouvellement d'air attendus dans les pièces investiguées (Tableau 5-2). Ces mesures ont été répétées deux fois dans chaque chambre et ont été réalisées la veille ou le lendemain du jour où ont été faits les prélèvements passifs et les mesures des concentrations de formaldéhyde.

Afin de déterminer la part du taux de renouvellement d'air provenant du couloir, des mesures de décroissance du CO_2 ont été effectuées en calfeutrant la porte d'entrée à l'aide de bandes adhésives. En effet, l'air entrant dans la chambre provient principalement de l'extérieur à partir des grilles de ventilation de la fenêtre, mais une partie du flux d'air entrant peut provenir du couloir à travers la porte d'entrée. La part du taux de renouvellement d'air provenant du couloir est alors calculée par différence entre les deux mesures, avec et sans le calfeutrage de la porte. Ce test a été réalisé dans une des chambres de chaque résidence.

III Résultats et discussion

III.1. Température, taux de renouvellement d'air et humidité relative

Tableau 5-3 : *Taux de renouvellement d'air (a), température (T) et humidité relative (HR) mesurés dans les pièces échantillonnées des trois résidences. Moyenne ± Ecart-type (min – max).*

	R 1 (n=8)	R 2 (n=8)	R 3 (n=8)
a (h^{-1})	0,52 ± 0,19 (0,31 - 0,87)	1,36 ± 0,42 (0,87 - 2,17)	0,54 ± 0,18 (0,35 - 0,91)
a couloir (%)	0	20	0
T (°C)	18,6 ± 2,1 (15,0 - 22,0)	20,9 ± 1,2 (19,0 - 22,2)	23,3 ± 2,4 (18,4 - 26,0)
HR (%)	49 ± 7 (38- 60)	50 ± 21 (24 - 82)	40 ± 9 (28 - 52)

D'après le tableau 5-3, les conditions environnementales mesurées dans les chambres sont celles typiquement rencontrées dans des environnements intérieurs (OQAI, 2006) avec une température moyenne de 21°C, une humidité relative comprise entre 40 et 50 % et un taux de renouvellement d'air variant de 0,52 à 1,36 h^{-1} en moyenne.

La moyenne des taux de renouvellement d'air est proche de celle enregistrée par Williams *et al*., (2003) dans 706 logements aux Etats-Unis (0,72 h^{-1}). Toutefois, les taux de renouvellement des pièces des résidences R1 et R3 apparaissent faibles étant donné l'extraction d'air dans ces pièces. Ils devraient être voisin ou supérieurs à 1 h^{-1} (Guo *et al.,* 2008). Ceci peut témoigner d'un défaut dans le système de ventilation du bâtiment ou d'un mauvais dimensionnement de l'installation.

Le taux de renouvellement d'air élevé dans la résidence R2 peut s'expliquer partiellement par un flux d'air entrant dans les chambres de cette résidence provenant du couloir. Cet apport contribue à 20 % du taux de renouvellement d'air dans les chambres de cette résidence. Dans les chambres des 2 autres résidences, aucun flux d'air venant du couloir n'a été détecté.

III.2. Concentrations mesurées dans les chambres, à l'extérieur et dans le couloir

Le tableau 5-4 présente les concentrations mesurées à l'intérieur, dans le couloir et à l'extérieur pour les chambres des trois résidences.

Comme l'illustre la figure 5-3, les concentrations intérieures mesurées dans l'ensemble des 24 chambres investiguées (21,3 µg.m^{-3}) sont systématiquement supérieures à celles enregistrées à l'extérieur et dans le couloir. Les concentrations relevées dans le couloir ont des valeurs intermédiaires entre celles mesurées à l'intérieur des chambres et à l'extérieur.

Le test de Kruskal-Wallis (test non paramétrique sur les rangs) (Sprent, 1992) a été utilisé pour déterminer les différences statistiquement significatives entre les teneurs mesurées dans les trois résidences à un niveau de confiance de 95 %. Il met en évidence un écart significatif entre la concentration intérieure de la résidence R3 et celles des deux autres résidences. Par contre, les concentrations mesurées dans le couloir et à l'extérieur ne présentent pas de différences significatives entre les chambres des trois résidences.

Lors d'une campagne de mesures réalisée par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), en 2006, dans 554 logements français, la valeur médiane des concentrations intérieures en formaldéhyde était de 19,6 µg.m^{-3}, valeur comparable au niveau médian mesuré dans les 24 chambres (21,3 µg.m^{-3}). Ces niveaux sont aussi proches de la valeur de 20,1 µg.m^{-3}, trouvée par Lui et al., (2006) dans une étude réalisée aux Etats-Unis dans 234 maisons.

La moyenne des concentrations extérieures de formaldéhyde mesurées lors de la campagne de l'OQAI (2006) était de 1,9 µg.m^{-3}, ce qui est du même ordre de grandeur que celle que nous avons enregistrée (2,6 µg.m^{-3}).

***Tableau 5-4** : Concentrations intérieures, extérieures et dans le couloir dans les trois résidences investiguées en µg.m^{-3}. Moyenne – Ecart-type (min – max).*

	R 1 (n=8)	R 2 (n=8)	R 3 (n=8)	Ensemble (n=24)	Médiane	Test de Kruskal-Wallis
Intérieure	17,9 ± 5,9 (9,5 - 27,3)	10,9 ± 4,6(6,6 - 21,6)	35,2 ± 10,5 (14,3 - 49,9)	**21,3 ± 12,6**	**16,3**	**p=0,0003**
Couloir	9,0 ± 2,5 (6,2- 12,3)	6,7 ± 2,7 (3,2 - 11,3)	10,5 ± 4,0 (4,6 - 14,6)	**8,7 ± 3,3**	**8,4**	**p=0,0934**
Extérieure	2,3 ± 1,0 (0,7 - 3,5)	3,1 ± 1,8 (0,9 - 5,7)	2,5 ± 0,7 (1,3 - 3,6)	**2,6 ± 1,2**	**2,6**	**p=0,6143**

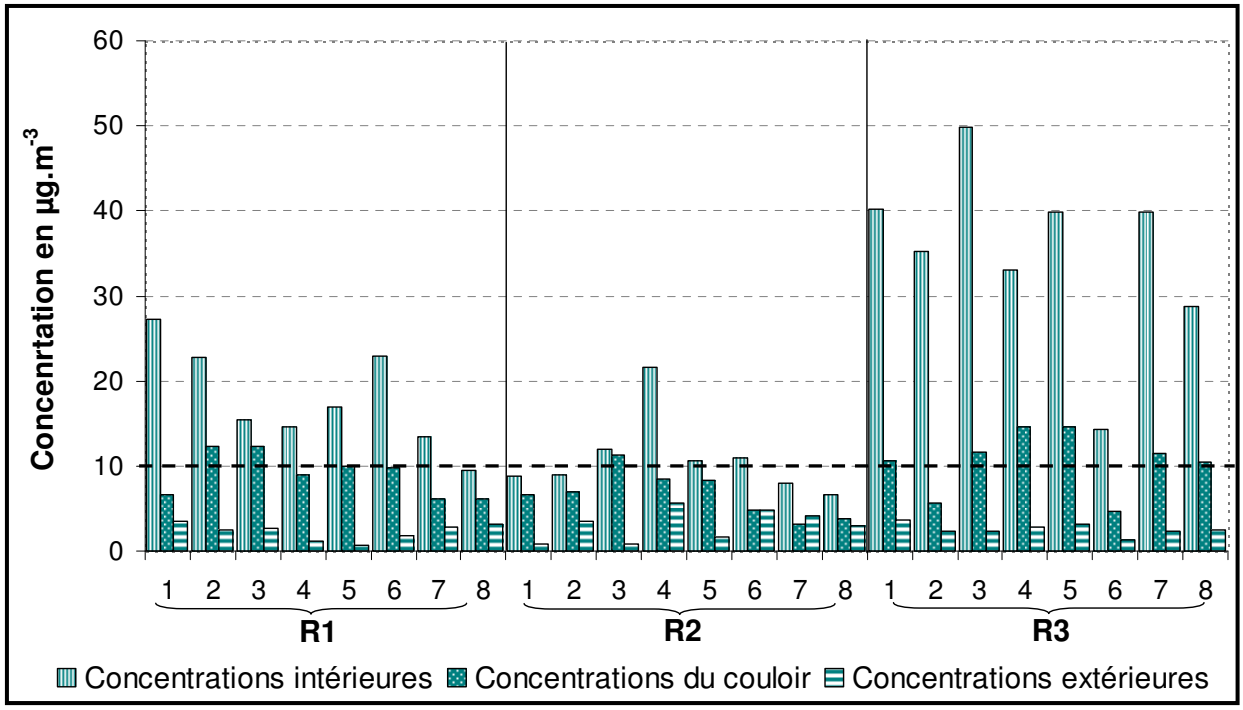


***Figure 5-3** : Concentrations de formaldéhyde intérieures, extérieures et dans le couloir en µg.m^{-3} dans chacune des trois résidences.*

La figure 5-3 ci-dessus présente les concentrations intérieures, extérieures et dans le couloir de chaque chambre individuellement. La ligne horizontale pointillée représente la valeur guide de l'air intérieur française (VGAI) de 10 µg.m^{-3}. Les concentrations à l'intérieur des chambres sont majoritairement supérieures à cette valeur. Dans la résidence R2 où les niveaux sont plus faibles, une seule chambre a une concentration supérieure à cette valeur guide. La résidence R1 présente des valeurs supérieures à la VGAI pour toutes les chambres investiguées à l'exception d'une. La résidence R3, quant à elle, présente des concentrations intérieures très largement supérieures à la VGAI dans toutes les chambres échantillonnées.

Les concentrations mesurées dans le couloir sont homogènes d'une résidence à l'autre et proches de 10 µg.m^{-3}, cependant pour la résidence R2 les concentrations intérieures et du couloir sont très proches, davantage que pour les autres résidences. Ceci peut s'expliquer par le fait que dans la résidence R2, 20 % du taux de renouvellement d'air provient du couloir.

III.3. Influence des différents paramètres environnementaux sur la concentration intérieure

La température, l'humidité relative, le taux de renouvellement d'air et la concentration extérieure peuvent potentiellement influencer la concentration intérieure. Grace à l'application d'une régression multiple aux données d'observation, l'influence des facteurs et de leur interaction sur la concentration en formaldéhyde a donc été évaluée. L'objectif est de révéler les facteurs ayant une influence significative sur la concentration et de hiérarchiser les effets de ces facteurs.

Ce modèle définit la concentration intérieure (*C*) comme une fonction de facteurs et de leur interaction, d'après l'équation 5-8 générale suivante :

$$C = \sum_{j=1}^{N} h_j F_j + \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} h_{jk} F_j F_k + e \qquad \text{avec j≠k} \qquad [5\text{-}8]$$

Dans laquelle h_j et h_{jk} sont les coefficients des facteurs F_j et de l'interaction F_jF_k, e est une constante et N est le nombre de facteurs. F_j et F_k sont standardisés afin que chaque facteur ait la même incidence lors de l'ajustement du modèle et leurs valeurs varient entre -1 et +1. Pour transformer les valeurs réelles des facteurs (x_j) en valeurs standardisées (F_j), l'équation 5-9 suivante a été appliquée :

$$F_i = \frac{x_j - x_{\min}}{x_{\max} - x_{\min}} \times 2 - 1 \qquad [5\text{-}9]$$

Où x_j, x_{max}, et x_{min} sont la valeur mesurée de chaque facteur, son maximum et son minimum, respectivement.

Les coefficients h_j et h_{jk} ont été déterminés en appliquant la méthode de Marquardt (Marquardt *et al*., 1963). Leur signification à un niveau de confiance de 95% a été évaluée afin de déterminer s'il était nécessaire de les maintenir dans l'équation 5-8.

Ce processus aboutit à une équation finale ne comportant que trois facteurs significatifs (la température, l'inverse du taux de renouvellement d'air, et l'interaction température/humidité relative) présentés dans l'équation suivante (Equation 5-10).

$$C\ (\mu g.m^{-3}) = (25{,}61 \pm 3{,}78)T + (12{,}56 \pm 2{,}05)1/a + (15{,}22 \pm 7{,}63)T\ HR + (22{,}03 \pm 1{,}25) \quad R^2 = 0{,}82 \qquad [5\text{-}10]$$

La valeur de la constante *e* (22,03) est proche de la valeur moyenne de la concentration intérieure mesurée dans les chambres qui est de 21,3 µg.m^{-3}.

D'après l'équation 5-10 finale, la température est le facteur ayant la plus forte influence sur l'augmentation de la concentration intérieure en formaldéhyde. En effet, une augmentation de la température de 20,9 à 26,0 °C (températures correspondant à la moyenne et au maximum enregistrés dans les chambres) conduit à une augmentation de la concentration en formaldéhyde d'un facteur 2,2. Les facteurs : inverse du taux de renouvellement d'air et la combinaison température/humidité relative participent aussi significativement à l'augmentation de la concentration en formaldéhyde mais leur impact est plus limité que celui de la température. Entre les conditions moyennes et maximales enregistrées dans les chambres, une augmentation d'un facteur 1,5 – 1,6 de la concentration en formaldéhyde peut être attribuée à ces deux autres paramètres.

La figure 5-4 ci-dessous, représentant la concentration intérieure en formaldéhyde en fonction de la température, confirme bien l'existence d'une corrélation entre ces deux variables.

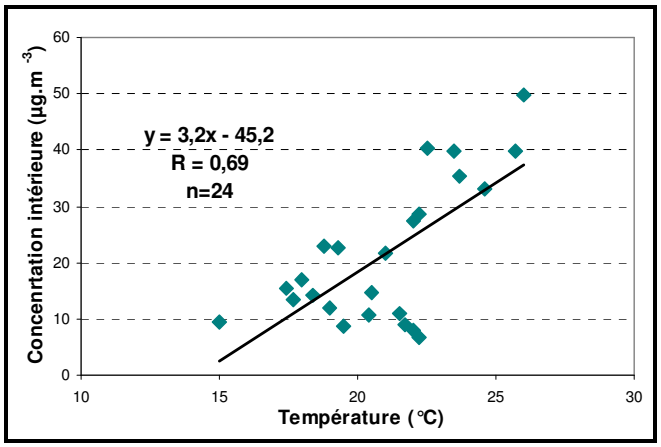


***Figure 5-4** : Concentration intérieure en formaldéhyde en µg.m^{-3} en fonction de la température en °C.*

Cette corrélation a déjà été reportée dans de nombreuses études (Clarisse *et al.*, 2003 ; Dassonville *et al.*, 2010) et les causes souvent citées sont : (i) l'augmentation des cinétiques d'émissions primaires des matériaux avec la température (Zhang *et al.*, 2007), et (ii) l'augmentation des quantités de formaldéhyde produites par des réactions homogènes avec les terpènes (Destaillats *et al.*, 2006 ; Moriske *et al.*, 1998 ; Ceron *et al.*, 2007) ou par la production de formaldéhyde par des réactions de l'ozone sur les surfaces intérieures (Nicolas *et al.*, 2007).

III.4. Taux d'émission mesurés dans les chambres

III.4.1 Taux d'émission

Les différents matériaux échantillonnés ont été réunis en cinq catégories principales : le sol, les murs et le plafond, les portes, le lit, et le reste du mobilier (la ou les armoires, le bureau, les étagères). 20 % des taux d'émission mesurés sont en dessous de la limite de détection de 1,2 µg.m^{-2}.h^{-1}. Ces taux d'émission, inférieurs à la limite de détection ont été remplacés par 1,2 µg.m^{-2}.h^{-1}, la limite de détection.

Comme le montre le tableau 5-5, les taux d'émission mesurés sont globalement faibles, compris entre 1 et 15 µg.m^{-2}.h^{-1} excepté pour le lit de la résidence R3 pour lequel les taux d'émission mesurés sont compris entre 21 à 131 µg.m^{-2}.h^{-1}. Toutefois, malgré les taux d'émissions globalement faibles enregistrés, les concentrations mesurées dans les chambres dépassent largement la valeur guide de 10 µg.m^{-3}.

***Tableau 5-5** : Taux d'émission des différentes surfaces intérieures échantillonnées en µg.m^{-2}.h^{-1}. Moyenne – Ecart-type (min – max).*

	R1	R2	R3	Test de Kruskal-Wallis
Sol	2,3 ± 1,5 (1,2 - 5,5)	1,4 ± 0,7 (1,2 - 2,4)	5,3 ± 3,5 (2,5 - 13,0)	p=0,0009
Murs et plafond	3,6 ± 1,7 (1,2 - 6,3)	3,2 ± 2,0 (1,2 - 7,1)	8,8 ± 2,8 (4,1 - 12,1)	p=0,0029
Portes	4,0 ± 2,0 (1,2 - 6,4)	2,6 ± 1,6 (1,2 - 5,5)	7,0 ± 4,2 (1,2 - 14,7)	p=0,0279
Lit	3,3 ± 1,8 (1,2 - 6,7)	2,8 ± 1,7 (1,2 - 5,8)	87,3 ± 37,5 (21,3 - 131,3)	p=0,0004
Autres mobiliers	2,8 ± 0,9 (1,2 - 3,6)	3,4 ± 0,6 (2,8 - 4,4)	2,9 ± 1,9 (1,2 - 7,0)	p=0,1959
Total (µg.h^{-1})	322,7 ± 120,0 (122,4 – 474,0)	309,2 ± 155,4 (160,9 – 603,5)	773,2 ± 210,1 (310,7 – 984,2)	

Le test de Kruskal-Wallis a été utilisé pour déterminer les différences significatives entre les taux d'émission relevés dans les chambres des trois résidences. Ce test montre que les taux d'émission mesurés dans les chambres de la résidence R3 sont significativement supérieurs à ceux mesurés dans les autres résidences ($p<0.05$) à l'exception du taux d'émission de la catégorie « autres mobiliers ». Cette résidence est aussi celle présentant les températures les plus élevées (tableau 5-3). D'après les résultats obtenus dans le paragraphe précédent, la température est le facteur environnemental ayant le plus d'impact sur les taux de formaldéhyde. Ce résultat est donc cohérent avec le fait que cette résidence ait les concentrations intérieures les plus élevées. Les taux d'émission élevés mesurés dans la résidence R3 peuvent aussi provenir d'un échange de formaldéhyde entre le lit qui a un taux d'émission très élevé et les autres surfaces intérieures. La part du formaldéhyde redistribué ainsi sur les matériaux intérieurs s'ajouterait à l'émission primaire des surfaces.

Jusqu'à présent, peu de données sur les taux d'émission de formaldéhyde en environnements réels sont disponibles dans la littérature. Dans une étude récente, réalisée en Finlande par Järnström *et al.*, (2007), les taux d'émission en formaldéhyde ont été mesurés à l'aide de la cellule FLEC dans sept immeubles pendant leur construction, lors de leur achèvement et 6 et 12 mois après la fin de la construction. Les taux d'émission des surfaces et matériaux échantillonnés étaient de 10 µg.m^{-2}.h^{-1} en moyenne et variaient de 5 à 40 µg.m^{-2}.h^{-1}. Seul le plafond avait un taux d'émission plus élevé diminuant de 109 à 28 µg.m^{-2}.h^{-1} au cours de la première année. Les taux d'émission enregistrés dans les chambres des résidences sont donc du même ordre de grandeur que ceux rapportés par Järnström *et al.*, (2007). Les mesures de taux d'émission effectuées par Shinohara *et al.*, (2007) dans une chambre d'une maison modèle avec un échantillonneur passif similaire à celui utilisé au cours de cette campagne de mesures sont comprises entre 7,77 µg.m^{-2}.h^{-1} pour le plafond et 11,8 µg.m^{-2}.h^{-1} pour les murs. Ces valeurs sont également du même ordre de grandeur que celles obtenues dans les chambres de résidences étudiantes.

III.4.2 Influence de la température sur les taux d'émission

Afin d'apporter des informations complémentaires sur la relation entre les concentrations intérieures en formaldéhyde et la température, la corrélation entre les taux d'émission totaux en formaldéhyde et la température a été tracée (Figure 5-5).

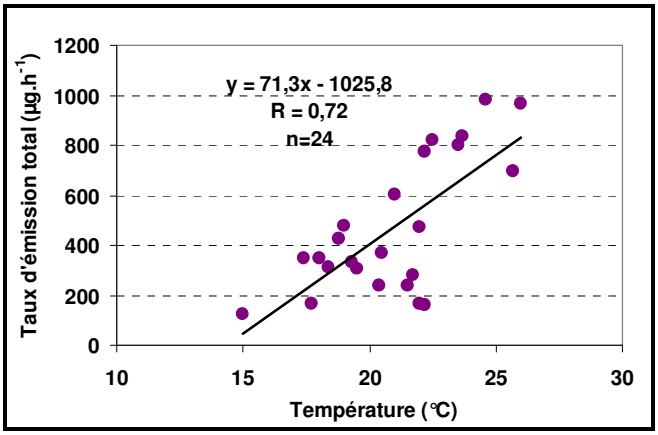


***Figure 5-5** : Taux d'émission total du formaldéhyde en µg.h^{-1} en fonction de la température en °C.*

Un lien a été trouvé, comparable à celui obtenu entre la concentration intérieure de formaldéhyde et la température (Figure 5-5). Cette corrélation démontre que l'augmentation des niveaux de concentration dans les pièces est principalement expliquée par l'augmentation des cinétiques d'émission des matériaux avec l'élévation de la température. Ce résultat est en opposition avec celui trouvé par Hun *et al.*, (2010) ne montrant aucune corrélation entre la concentration en formaldéhyde et la température dans des maisons ayant plus de 5 ans. En effet, les résidences échantillonnées ont été construites et meublées entre 1991 et 2003, il y a donc au minimum 7 ans.

III.5. Comparaison entre les concentrations calculées par modélisation et les concentrations mesurées

La concentration intérieure de formaldéhyde a été calculée à l'aide du modèle d'équilibre des masses décrit dans le paragraphe II.3 et comparée à la concentration mesurée pour les 24 chambres échantillonnées.

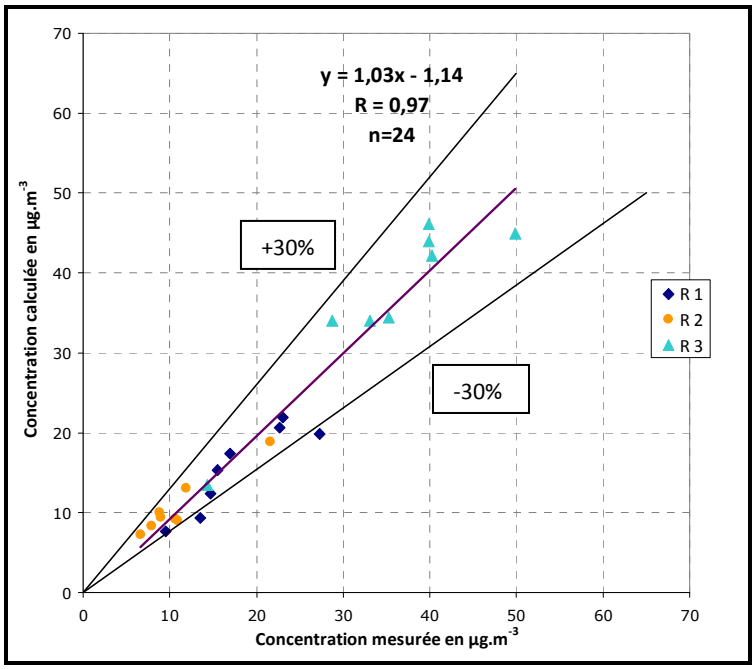


***Figure 5-6** : Concentration intérieure calculée à l'aide du modèle d'équilibre des masses en µg.m^{-3} en fonction de la concentration mesurée en µg.m^{-3}.*

Une bonne adéquation a été trouvée entre les concentrations calculées et mesurées (Figure 5-6). A l'exception de deux cas, l'écart entre les concentrations calculées et mesurées ne dépasse pas 30 %. Comme montré par la pente de la droite proche de 1, il n'y a pas de biais systématique entre ces deux concentrations. Les taux d'émission mesurés sont donc représentatifs des émissions de la pièce et le modèle d'équilibre des masses utilisé donne des estimations satisfaisantes des concentrations intérieures en formaldéhyde dans ces pièces.

III.6. Contributions des différentes sources à la concentration intérieure en formaldéhyde

Pour chaque source, il est possible de calculer son pourcentage de contribution à la concentration intérieure connaissant son taux d'émission et le taux de renouvellement d'air dans la pièce. Ce pourcentage est déduit de l'équation 5-3 rappelée ci-dessous et définit comme suit par les équations 5-11 et 5-12 :

$$C_{in} = \left(\frac{xa\ P}{xa+k} C_{ext} + \frac{(1-x)a\ P}{(1-x)a+k} C_{Cou}\right) + \frac{Q}{V}\frac{1}{a+k} \qquad [5\text{-}3]$$

$$\%C_i = \frac{Q_i}{V(a+k)}\frac{100}{C} \quad \text{pour le matériau i} \qquad [5\text{-}11]$$

et

$$\%C_{ext+cou} = \left(\frac{xa\ P}{xa+k} C_{ext} + \frac{(1-x)a\ P}{(1-x)(a+k)} C_{cou}\right) \times \frac{100}{C} \quad \text{pour le couloir et l'extérieur} \qquad [5\text{-}12]$$

où $\%C_i$ est la contribution du matériau *i* (en %) et Q_i est le taux d'émission du matériau *i* en $\mu g.h^{-1}$.
Les contributions ont été calculées pour les 4 catégories de matériaux et surfaces intérieures : le bâti (incluant le sol, les murs, le plafond et les portes), le lit, le reste du mobilier (autres mobiliers) et l'apport de formaldéhyde entrant dans la pièce (extérieur et couloir). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 5-7.

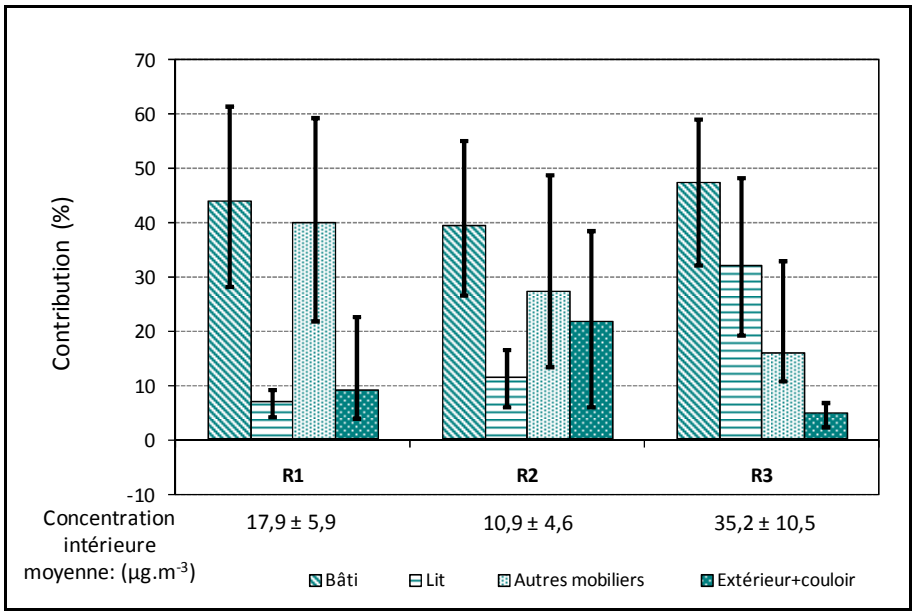


Figure 5-7 : *Contribution moyenne de chaque source à la concentration intérieure en formaldéhyde. Les intervalles désignent les extrema de chaque contribution.*

Le bâti et l'ensemble du mobilier (lit+autres mobiliers) représentent les plus fortes contributions avec une moyenne de 45 et 43 % respectivement. Dans les chambres de la résidence R3, le lit contribue pour plus de 30 % à la concentration intérieure, reflétant l'impact des forts taux d'émission mesurés. La contribution de l'air extérieur et du couloir à la concentration intérieure sont faibles, inférieure à 10 %, excepté pour les chambres de la résidence R2 dans lesquelles elle dépasse 20 % en raison du taux de renouvellement d'air élevé associé aux faibles émissions intérieures.

III.7. Recommandations pour l'amélioration de la qualité de l'air des résidences.

Sur la base des résultats présentés dans les paragraphes précédents, certaines mesures peuvent être envisagées afin de réduire la concentration de formaldéhyde dans les chambres des résidences R1 et R3 (Tableau 5-6).

***Tableau 5-6** : Différents scénarii de réduction des taux de formaldéhyde dans les chambres des résidences R1 et R3.*

		Taux de renouvellement d'air (h^{-1})	Sources intérieures	Concentrations intérieures Moyenne (Min – Max)($\mu g.m^{-3}$)
R1	Scenario 1	Remplace a: 0,52 (0,31 - 0,87) → 1		17,9 (9,5 - 27,3) → **10,7** (5,9 - 16,3)
	Scenario 2		Suppression de tout le mobilier	17,9 (9,5 - 27,3) → **8,7** (4,8 - 14,3)
	Scenario 3	Remplace a: 0,52 (0,31 - 0,87) → 1	Suppression de tout le mobilier	17,9 (9,5 - 27,3) → **6,3** (4,1 - 11,3)
R3	Scenario 1	Remplace a: 0,54 (0,35 - 0,91) → 1		35,2 (14,3 - 49,9) → **24,9** (8,4 - 27,1)
	Scenario 2		Suppression du lit	35,2 (14,3 - 49,9) → **24,4** (10,8 - 35,3)
	Scenario 3		Suppression de tout le mobilier	35,2 (14,3 - 49,9) → **17,6** (8,2 - 27,1)
	Scenario 4	Remplace a: 0,54 (0,35 - 0,91) → 1	Suppression de tout le mobilier	35,2 (14,3 - 49,9) → **12,6** (5,3 - 18,6)

Trois scénarios sont envisagés, le premier est l'augmentation du taux de renouvellement de l'air jusqu'à 1 h^{-1}, le deuxième est la suppression de tout le mobilier et le troisième est la combinaison des deux premiers. Dans la résidence R1, une augmentation du taux de renouvellement d'air de 0,52 h^{-1} à 1,0 h^{-1} permettrait de diminuer la concentration intérieure de 17,9 $\mu g.m^{-3}$ à 10,7 $\mu g.m^{-3}$, ce qui la ramènerait à un niveau proche de la VGAI proposée par l'AFSSET (10 $\mu g.m^{-3}$). Le scénario 2, permettrait une réduction encore plus importante de la concentration intérieure. En effet, la suppression du mobilier permettrait d'atteindre une concentration moyenne en formaldéhyde dans les chambres de cette résidence de 8,7 $\mu g.m^{-3}$. Une concentration moyenne encore plus faible (6,3 $\mu g.m^{-3}$) résulterait de la combinaison des deux actions décrites précédemment.

Dans la résidence R3, aucun scénario appliqué ne permet de ramener la concentration intérieure en dessous de la VGAI. Toutefois une augmentation du taux de renouvellement d'air de 0,54 h^{-1} à 1,0 h^{-1}, combinée à la suppression du mobilier présent dans les chambres permettrait d'abaisser considérablement la concentration moyenne, de 35,2 $\mu g.m^{-3}$ à 12,6 $\mu g.m^{-3}$.

IV Conclusion

Le but de cette étude était d'identifier les sources intérieures de formaldéhyde dans 24 chambres de trois résidences étudiantes et d'examiner leur contribution respective à la concentration intérieure. Un modèle d'équilibre des masses, utilisant les taux d'émission, les concentrations extérieures à la pièce ainsi que le taux de renouvellement d'air, a été appliqué afin de calculer les concentrations dans les chambres.

Suite à ces mesures, plusieurs conclusions peuvent être faites :

- Malgré des concentrations enregistrées dans les chambres, comprises entre 6,6 et 49,9 $\mu g.m^{-3}$, les taux d'émission mesurés sont faibles, de 1 à 15 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ excepté pour

le lit d'une des résidences pour lequel des taux élevés ont été enregistrés, de 21 à 131 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$.

- Les taux élevés de formaldéhyde dans les pièces sont principalement expliqués par l'augmentation des émissions de matériaux avec la température. Le taux de renouvellement d'air apparaît comme étant un facteur secondaire expliquant les concentrations intérieures.
- L'ensemble du mobilier et le bâti ont des contributions comparables à la concentration intérieure (43 et 45 %). L'air provenant de l'extérieur de la pièce représente quant à lui une faible part (12 %).
- Le modèle d'équilibre des masses utilisé pour calculer la concentration intérieure donne des estimations satisfaisantes dans les pièces investiguées.

Plus globalement, cette étude a montré le potentiel du capteur passif à flux pour identifier les sources intérieures de formaldéhyde. Ce nouvel outil permet de compléter les moyens existants en matière de qualité de l'air intérieur et de réaliser un diagnostic des sources intérieures conduisant à la définition de mesures pour réduire efficacement les concentrations intérieures.

Ce travail a fait l'objet d'un article publié dans la revue Building and Environment et présenté en annexe 5.

Conclusion

L'objectif de ce travail était de mettre en évidence des liens qualitatifs et quantitatifs entre les sources intérieures de composés organiques volatils et les teneurs observées dans des logements français. Pour cela deux approches différentes ont été conduites, une approche grande échelle et une approche petite échelle.

La première partie de ce travail de thèse portait sur l'analyse statistique des profils chimiques de 60 logements de la région Nord-Pas de Calais. Les objectifs de cette étude étaient (i) de faire un « screening » des composés organiques volatils présents dans ces logements ; (ii) de regrouper les logements en classes homogènes de profils chimiques à l'aide de la classification ascendante hiérarchique et d'établir les caractéristiques de ces profils chimiques, (iii) d'associer les profils chimiques des classes de logements avec des sources potentielles d'émission de composés.

A l'aide d'une classification ascendante hiérarchique, 6 groupes de logements ont pu être formés. Les profils chimiques de ces groupes ont alors été établis. A partir de ces profils et des informations trouvées dans la littérature, des hypothèses sur les sources potentielles d'émission communes aux logements formant chaque groupe ont été formulées. Le premier groupe, marqué par des composés oxygénés légers, peut avoir comme source commune d'émission les produits ménagers. Le second groupe est marqué par des aldéhydes et des cétones lourds, des terpènes et des composés chlorés et semble avoir comme source de contamination le bois et les produits de traitement du bois. La source de contamination commune aux logements du troisième groupe serait l'émission ou la dégradation de matériaux synthétiques étant donné la présence de composés azotés dans les profils chimiques de cette classe de logements. Compte tenu des profils chimiques des trois derniers groupes, aucune hypothèse n'a pu être formulée sur les sources potentielles de contamination des logements.

Dans le but de vérifier les hypothèses énoncées sur l'origine de ces profils chimiques, l'exploitation des réponses aux questionnaires d'enquête, ainsi que des tests en chambre d'essai d'émission faits sur des matériaux et des produits de construction, d'ameublement ou de décoration ont été réalisés. Cependant, ces investigations n'ont permis ni de confirmer, ni d'infirmer les hypothèses formulées sur les trois premiers groupes, ni d'en émettre de nouvelles sur les trois groupes restants.

Afin d'affiner ces résultats, une campagne de mesure sur un plus grand nombre de logements serait nécessaire avec des informations descriptives (questionnaires) plus orientées vers la recherche des sources intérieures de COV. Elle permettrait de rendre plus robuste les classes de profils chimiques et d'identifier des sources de contamination avec plus de certitude.

Cependant une approche grande échelle de ce type, uniquement qualitative, reste une approche limitée pour identifier les sources de contamination de l'air intérieur d'où l'intérêt d'une approche petite échelle, permettant d'identifier et de quantifier les sources d'émission des COV directement sur le site.

La seconde partie a donc été expérimentale. Un préleveur passif, permettant la mesure des taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde de matériaux et de surfaces présents dans des environnements intérieurs, a été développé et validé. Utilisant la 2,4-DNPH comme réactif de piégeage, ce préleveur a été mis au point pour une durée d'échantillonnage de 4 à 8 heures. L'analyse est ensuite effectuée en HPLC.

La dépendance de la quantité échantillonnée par le préleveur en fonction de l'inverse de la longueur de diffusion a été mesurée afin de déterminer la longueur de diffusion optimale. La hauteur de diffusion retenue a été de 20 mm. Ensuite des droites d'étalonnage ont été réalisées pour les deux aldéhydes ciblés. Ces droites mettent en relation la réponse du capteur (quantité échantillonnée par unité de temps) et le taux d'émission mesuré par une méthode normalisée en chambre d'essai d'émission établi par des tests sur différents matériaux. Les coefficients directeurs des droites ainsi obtenues sont de $4{,}93 \times 10^{-3}$ pour le formaldéhyde et de $1{,}08 \times 10^{-3}$ pour l'acétaldéhyde pour des gammes d'émission comprises entre 21 et 413 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour le formaldéhyde et entre 15 et 291 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour l'acétaldéhyde. Les limites de détection du préleveur, suffisamment basses compte tenu des taux d'émission des matériaux testés, sont de 1,2 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour le formaldéhyde et de 8,2 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ pour l'acétaldéhyde pour une exposition de 6 heures. Pour le formaldéhyde, la mesure à l'aide de ce préleveur est répétable avec un coefficient de variation moyen de 7,8 %. Pour l'acétaldéhyde, ce coefficient est plus élevé, en moyenne de 19,7 %. Compte tenu de ce résultat, les essais ont seulement été poursuivis pour la mesure du formaldéhyde. Pour le formaldéhyde des tests de conservation ont permis de déterminer que l'échantillonneur pouvait être conservé à -20°C jusqu'à 21 jours avant l'exposition et jusqu'à 15 jours après l'exposition. De plus la durée d'exposition peut varier de 4 à 8 heures à des températures comprises entre 23 et 35°C sans effet sur la mesure. Des tests de répétabilité sur le terrain ont été effectués (analyse de doublons), montrant un bon accord entre des prélèvements réalisés sur une même surface.

Après cette première phase de validation, une campagne de mesures de terrain, dans des conditions réelles, a été réalisée. 24 chambres de trois résidences étudiantes ont été échantillonnées afin d'identifier les sources intérieures de formaldéhyde et d'estimer leur contribution à la concentration intérieure. Les taux d'émission mesurés sur les différentes surfaces du bâti et du mobilier présents dans les pièces étaient compris entre 1 et 15 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$ excepté le taux d'émission du lit d'une des résidences pour lequel un maximum a été enregistré à 131 $\mu g.m^{-2}.h^{-1}$. Parallèlement aux mesures de taux d'émission, des prélèvements actifs ont été réalisés afin de mesurer la concentration en formaldéhyde dans ces chambres. La concentration intérieure moyenne pour les trois résidences était de 21,3 $\mu g.m^{-3}$, ce qui est cohérent avec la concentration moyenne trouvée au niveau national dans les logements (OQAI, 2006), mais toutefois supérieure à la valeur guide de l'air intérieur de 10 $\mu g.m^{-3}$ (AFSSET, 2007). Les concentrations moyennes trouvées dans les chambres des trois résidences étaient significativement différentes (10,9 – 17,9 – 35,2 $\mu g.m^{-3}$). L'influence de paramètres environnementaux (température, humidité, taux de renouvellement d'air et concentration extérieure) a été examinée afin de déterminer leur impact sur la concentration intérieure. La température est le facteur ayant le plus d'influence sur la concentration intérieure en formaldéhyde. Ceci est principalement expliqué par la dépendance des émissions de matériaux vis-à-

vis de la température. Le taux de renouvellement d'air est un paramètre qui apparaît moins important mais qui contribue également aux variations de concentrations intérieures.

Pour calculer la concentration intérieure en formaldéhyde dans les chambres échantillonnées à partir des taux d'émission mesurés, un modèle d'équilibre des masses a été appliqué. Il utilise comme données d'entrée les taux d'émission mesurés, les concentrations extérieures et le taux de renouvellement d'air de la pièce. Les concentrations calculées par ce modèle s'avèrent être très proches de celles mesurées par les prélèvements actifs.

Afin de mesurer expérimentalement la valeur de la constante d'élimination du formaldéhyde en environnement intérieur (k), une série de tests dans trois chambres étudiantes a été réalisée. Cette constante correspond aux phénomènes d'adsorption, de réactions hétérogènes sur les surfaces et aux réactions homogènes et hétérogènes dans l'air. La valeur évaluée de k est de 0,34 h^{-1}, ce qui confirme la valeur relevée dans la littérature et utilisée dans l'application du modèle.

Le préleveur qui a été développé au cours de ces travaux est donc un moyen simple d'identifier et de mesurer les sources prépondérantes de formaldéhyde. Il répond à un besoin croissant d'identification et de quantification des sources *in-situ* et s'avère être un outil facile d'utilisation répondant à cette attente. Ce type d'investigations devrait être mené dans d'autres types de bâtiments comme par exemple des maisons ou des bureaux ou encore des environnements contaminés, afin de vérifier si les tendances observées au cours de cette campagne de mesures sont les mêmes dans des environnements intérieurs différents.

Références bibliographiques

Afshari A., Lundgren B., Ekberg L.E., 2003, Comparison of three small chamber test methods for the measurement of VOC emission rates from paint, Indoor air, 13, 156-165.

AFSSET, 2007, Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde, 78p.

AFSSET, 2009, Procédure de qualification des émissions de composés organiques volatils par les matériaux de construction et produits de décoration, Rapport d'expertise collective, Maison-Alfort, 75p.

AirParif,
http://www.airparif.asso.fr/alerte/procedure.php, consulté le 02/07/2010.

An J-Y., Kim S., Kim H-J., Seo J., 2010, Emission behaviour of formaldehyde and TVOC from engineered flooring in under heating and air circulation systems, Building and Environment, 45, 1826-1833.

Arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumise à autorisation, Ministère de l'aménagement et du territoire, Journal Officiel de la République Française n°52, 3 mars 1998.

Arrêté du 29 mai 2000 portant modification de l'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, Ministère de l'aménagement du territoire, Journal Officiel de la République Française n° 187, 13 août 2000,

Arthur C.L., and Pawliszyn J., 1990, Solid-Phase Microextraction with thermal-Desorption Using Fused Silica Optical Fibers, Analytical Chemistry, 62 (19), 2145-2148.

ASTM, E 741-00, 2006, Standard test method for determining air change in a single zone by means of tracer gas dilution, 17p.

Atkinson R., 1995, Gas Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds, Volatile Organic Compounds in the Atmosphere, Hester, R.E. and Harrison, R.M. (eds.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.

Atmo Franche Comté, les prélèvements d'air,
http://www.atmo-franche-comte.org/pages/fr/menu1/les_outils_de_surveillance/les_techniques_actives_de_prelevements_33.html, Consulté le 04/05/2010.

Baek S., Kim Y., Perry R., 1997, Indoor air quality in homes, offices and restaurants in Korean urban area - indoor/outdoor relationships, Atmospheric environment, 31, 529-544.

Baglioni S., Cassinelli C., Bongini G., Cenni I., Graziani N., 2006, Environmental monitoring of occupational exposure to N,N-dimethylformamide: comparison between active and diffusive sampling, Int Arch Occup Environ Health 80, 228-233.

Baldwin P. E. J. and Maynard A. D., 1998, A Survey of Wind Speeds in Indoor Workplaces, The Annals of Occupational Hygiene, 42, 303-313.

Berico, M., Luciani, A., Formignani, M., 1997, Atmospheric aerosol in an urban area—measurements of TSP and PM_{10} standards and pulmonary deposition assessments. Atmospheric Environment 31, 3659-3665.

Bernard N.L., gerber M.J., Astre C.M., Saintot M.J., 1999, Ozone measurement with passive samplers: validation and use for ozone pollution assessment in Montpellier, France, Environmental Science and Technology, 33, 217-222.

Bernstein J. A., Alexis N., Bacchus H., Bernstein I. L., Fritz P., Horner E.,Li N.,Mason S., Nel A., Oullette J.,Reijula K., Reponen T., Seltzer J.,Smith A., and Tarlo S., 2007, The health effects of nonindustrial indoor air pollution, Journal of Allergy and Clinical Immunology,123 (3), 585-591.

BRGM, Le radon dans les bâtiments,
http://www.brgm.fr/dcenewsFile?ID=322, consulté le 05/07/2010.

Brooks B. O., Utter G. M., DeBroy J. A., Schimke R. d., 1991, Indoor air pollution: an edifice complex, Clinical toxicology n°29, p 315-374.

Brown R.H., Charlton J., Saunders K.J., 1981, The development of an improved diffusive sampler, American Industrial hygiene Association, 42, 865-869.

Brown V.M., Crumps D.R., Gardiner D., 1992, Measurement of volatile organic compounds in indoor air by a passive technique, Environmental Technology, 13, 367-375.

Brown S. K., 1999, Occurrence of volatile organic compounds in indoor air, In: Salthammer, T (Ed.), Organic Indoor Pollutants, Wiley-VCH, Weinheim, 171-184.

Ceron, R.M., Ceron, J.G., Muriel, M., 2007, Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the gulf of Campeche, Mexico, *Atmospheric Environment*, 41, 63-71.

Chao C; Y. H., Wan M. P., Chang E. C. K., 2003, Penetration coefficient and deposition rate as a function of particle size in non-smoking naturally ventilated residences, Atmospheric Environment, 37, 4233-4241.

CHU de Brest,
www.chu-brest.fr/images/article695contenu6024.doc, Consulté le 02/07/2010.

Ciccioli P., Cecinato A., Brancaleoni E., Brachetti A., and Frattoni M., 1994, Polar volatil organic compounds (VOC) of natural origin as precursors of ozone, Environmental monitoring and assessment, 31, 211-217.

Cité des sciences,
http://www.cite-sciences.fr/francais/ala_cite/science_actualites/sitesactu/question_actu.php?langue=fr&id_article=15323, consulté le 25/08/2010.

Claeson A.S., Levin J.O., Blomquist G., Sunesson A.L, 2002, Volatile metabolites from microorganisms, Journal of environmental monitoring, 4, 667-672.

Clarisse B., Laurent A. M., Seta N., Le Moullec Y., El Hasnaoui A., and Momas I., 2003, Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings, Environmental Resaerch 92, 245-253.

Cocheo C., Boaretto C., Pagani D., Quaglio F., Sacco P., Zaratin L. and Cottica D., 2008, Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler radiello compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements, Journal of environmental monitoring, 11, 297-306.

CSTB, le radon dans les bâtiments,
http://ese.cstb.fr/radon/wacom.aspx; consulté le 22/05/2010

Daly, B. -J., Schmid, K., Riediker, M., 2010, Contribution of fine particulate matter sources to indoor exposure in bars, restaurants, and cafes, Indoor Air, 20, 3, 204-212.

Dassonville C., Demattei C., Laurent A.-M., Le Moullec Y., Seta N., Momas I., 2009, Assessment and predictor determination of indoor aldehyde levels in Paris newborn babies' homes, Indoor Air, 19, 314-323.

Delcourt J. et Sandino J.P., 2000 a, Evaluation des performances du badge GABIE dans des atmosphères industrielles, INRS, Cahier de notes documentaires, Hygiènes et sécurité du travail, 181, 79-88.

Delcourt J. et Sandino J.P., 2000 b, Exposition professionnelle aux solvants, comparaison des badges Gabie et 3M, INRS, Cahier de notes documentaires, Hygiènes et sécurité du travail, 180, 61-66.

Destaillats, H., Lunden, M. M., Singer, B.G., Coleman, B. K., Hodgson, A.T., Weschler, C.J., Nazaroff, W.W. 2006, Indoor Secondary Pollutants from Household Product Emissions in the Presence of Ozone: A Bench-Scale Chamber Study, *Environmental Science and Technology*, 40, 4421-4428.

Directive 1999/13/CE relative à la réduction de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines s activités et installation, Conseil du 11 mars 1999,, Journal officiel des communautés Européennes n°L25, 29 mars1999, pp.001-002.

Dodson R.E., Levy J.I., Spengler J.D., Shine J.P., Bennett D.H., 2008, Influence of basements, garages, and common hallways on indoor residential volatile organic compound concentrations, Atmospheric Environment, 42, 1569-1581.

Dockery D. W., and Spengler J. D., 1981, Indoor-outdoor relationships of respirable sulfates and particles, Atmospheric Environment, 15, 335-343.

DRIRE, 2007, L'industrie au regard de l'environnement (IRE)-Nord-Pas-de-Calais, Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement, France.

Edwards R. D., Jurvelin J., Koistinen K., Saarela K., Jantunen M., 2001, VOC source identification from personal and residential indoor, outdoor and workplace microenvironment samples in EXPOLIS-Helsinki, Finland, Atmospheric environment 35, 4829-4841

Elkilani A.S., Baker C.G.J., Al-Shammari Q.H., Bouhamra W.S., 2003, Sorption of volatile organic compounds on typical carpet fibers, Environment international, 29, 575-585.

Elke K., Jermann E., Begerow J., Dunemann L., 1998, Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in indoor air at environmental levels using diffusive samplers in combination with headspace solid-phase microextraction and highresolution gas chromatography–flame ionization detection, Journal of chromatography A, 826, 191-200.

EPA, 40CFR (Code of federal Regulation) Ch. 1, subpart F, Procedural Requirements §51.100, Definition of Volatile Organic Compound, Edition 31/3/2009.

Fisk W.J., Mirer A.G., Mendell M.J., 2009, Quantitative relationship of sick building syndrome symptoms with ventilation rates, Indoor Air, 19, 159-165.

Garcia-Fouqué S., 1998, Etude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion – application sur le terrain, Thèse de l'université de Lille

Gilbert N. L., Guay M., Miller J. D., Judeka S., Chan C. C, Dales R. E., 2005, Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada, Environmental Research 99, 11-17.

Guo Z., 2002, Review of indoor source models. Part 1. Overview, Environmental Pollution, 120, 533-549.

Guo H., Lee S.C., Li W.M., Cao J.J., 2003, Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong, Atmospheric environment, 37, 73-82.

Guo H., Morawska L., He C., Gilbert D., 2008, Impact of ventilation scenario on air exchange rates and on indoor particule number concentrations in an air-conditioned classroom, Atmospheric environment, 42, 757-768.

Rapport Habit'Air, 2006"connaissance de la Qualité de l'Air Intérieur en région Nord – Pas de Calais", phase 1 du programme Habit'Air, Desmettres P., étude réalisée de mars 2003 à mars 2006 sur 60 logements du Nord – Pas de Calais, 76p.

He C., Morawska L., Hitchins J., Gilbert D., 2004, Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses, Atmospheric Environment, 38, 3405-3415.

Helming D., 1997, Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic trace gases, Atmospheric Environment, 31, 3635-3651.

Hodgson A. T., Daisey J. M., Mahanama K. R. R., Ten Brinke J., Alevantis L. E., 1996, Use of volatile tracer to determine the contribution of environmental tobacco smoke to concentrations of volatile organic compounds in smoking environments, Environment international, 22, 295-307.

Hodgson A. T., Rudd A. F., Beal D., Chandra S., 2000, Volatile organic compound concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses, Indoor air 10, 178-192.

Hodgson A. T., Beal McIlvaine D., 2002, Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house, Indoor air 12, 235-242.

Hollender J., Sandner F., Moller M., Dott W., 2002, Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection, Journal of chromatography A 962, p 175-181.

Huang H., Haghighat F., Blondeau P., 2006, Volatile organic compound (VOC) adsorption on material: influence of gas phase concentration, relative humidity and VOC type, Indoor Air, 16, 236-247.

Hun D.E., Corsi R.L., Morandi M.T., Siegel J.A., 2010, Formaldehyde in residences: long-term indoor concentrations and influencing factors, Indoor Air, 20, 196-203.

INPES, 2007, Baromètre santé environnement, 28p.

INERIS, 2010, Fiche de données toxicologiques et environnementale des substances chimiques, le formaldéhyde, 79 pages.

INERIS, 2008, Fiche de données toxicologiques et environnementale des substances chimiques, l'acétaldéhyde, 81 pages.

INERIS, 2008, Evaluation de l'impact des appareils de chauffage domestiques à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur, Rapport d'étude, DRC-08-70801-15219A, 202p.

INRS, 2004, Hygiène et sécurité au travail- Cahier de note documentaire-4ème trimestre 2004, 8p.

INRS, fiche toxicologique n°2, Styrène, Edition 2006, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°7, Aldéhyde formique et solutions aqueuses, Edition 2008, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°15, Phénol, Edition 2008, 8p.

INRS, fiche toxicologique n°28, 1,4-dioxane, Edition 2004, 6p.

INRS, fiche toxicologique n°22, Trichloroéthylène, Edition 2008, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°29, Tétrachloroéthylène, Edition 2004, 7p.

INRS, fiche toxicologique n°49, Benzène, Edition 2007, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°69, N,N-Diméthylformamide, Edition 2009, 11p.

INRS, fiche toxicologique n°73, Dichlorobenzène, Edition 2004, 6p.

INRS, fiche toxicologique n°74, Toluène, Edition 2008, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°77, Xylènes, Edition 2009, 10p.

INRS, fiche toxicologique n°85, Pyridine, Edition 2001, 6p.

INRS, fiche toxicologique n°120, Acétaldéhyde, Edition 2004, 6p.

INRS, fiche toxicologique n°145, Amiante, Edition 2009, 12p.

INRS, fiche toxicologique n°204, Naphtalène, Edition 2007, 8p.

INRS, fiche toxicologique n°266, Ethylbenzène, Edition 2007, 8p.

INRS, dossier : les fibres,
http://www.inrs.fr/dossiers/fibres.html, consulté le 02/07/2010.

Janik-Spiechowicz E. and Wyszyska K., 1999, Genotoxicity evaluation of tetramethylbenzenes, Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 439, 69-75.

Järnström H., saarela K., Kalliokoski P., Pasanen A.-L., 2007, Reference values for structure emissions measured on site in new residential building in Finland, Atmospheric Environment, 41, 2290-2302.

Kagi N., Fujii S., Tamura H., Namiki N., 2009, Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation, Building and nvironment, 44, 1199-1205.

Kamijima, M., Sakai, K., Shibata, E., Yamada, T., Itohara, S., Ohno, H., Hayakawa, R., Sugiura, M., Yamaki, K., Takeuchi, Y., 2002, 2-ethyl-1-hexanol in indoor air as possible cause of sick building symptoms, J. Occup. Health, 186-191.

Kelly T., Smith D. and Satola J., 1999, Emission rates of formaldehyde from materials and consumer products found in California homes, Environmental Science and technology 33, 81-88.

Kim S. , Kim J-A, Kim H-J, Lee H-H, Yoon D-W, 2006, The effects of edge sealing treatment applied to wood-based composites on formaldehyde emission by desiccator test method, Polymer Testing, 25, 904-911.

Knoppel H., Schauenburg H., 1989, Screening of household products for the emission of volatile organic compounds, Environment international, 15,413-418.

Kolarik J., Wargocki P., 2010, Can a photocatalytic air purifier be used to improve the perceived air quality indoors?, Indoor Air, 20, 3, 255-262.

Kornartit C., Sokhi R.S., Burton M.A., Ravindra K., 2010, Activity pattern and personal exposure to nitrogen dioxide in indoor and outdoor microenvironments, Environment International, 36, 36-45.

Kostiainen R., 1995, Volatile organic compounds in the indoor air of normal and sick houses, Atmospheric environment, 29, 693-702.

Kousa A., Monn C., Rotko T., Alm S., Oglesby L., Jantunen M. , 2001, Personal exposures to NO2 in the EXPOLIS-study: relation to residential indoor, outdoor and workplace concentrations in Basel, Helsinki and Prague, Atmospheric environment, 35, 3405-3412.

Koziel J., Jia M., Khaled A., Noah J., Pawliszyn J., 1999, Field air analysis with SPME device, Analytical Chimica Acta, 400, 153-162.

Kumar R., Nagar J.K., Raj N., Kumar P., kushwah A.S., Meena M., Gaur S.N., 2008, Impact of domestic air pollution from cooking fuel on respiratory allergies in children in India, Asian Pacific Journal of Allergy and Immunology, 26, 213-222.

Kwon K D, Jo W K, Lim H J, Jeong W S, 2007, Characterization of emissions composition for selected household products available in Korea, Journal of hazardous materials, 148, 192-198.

Lai H.K., Bayer-Oglesby L., Colvile R., gotschi T., Jantunen M.J., Kunzli N., kulinskaya E., Schweizer C., Nieuwenhuijsen M.J., 2006, Determinants of indoor airconcentrations of PM 2,5 black smoke and NO2 in six European Cities (EXPOLIS study), Atmospheric Environment, 40, 1299-1313.

Larroque V., 2006, Développement d'une méthode de micro-extraction sur phase solide pour l'analyse des composés oragniques volatils dans l'air intérieur. Pau, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 185p.

LCSQA, Locoge N., Léonardis T., 2007, Test d'évaluation des analyseurs automatiques de BTEX, 60p.

Lebart L., Morineau A., Piron M., 2004, Statistique exploratoire multidimensionnelle 3e édition, Liège, Dunod, 439p.

Lee K., Vallarino J., Dumyahn T., Ozkaynak H., Spengler J.D., 1999, Ozone decay rates in residences, Journal of the air and waste management association, 49, 1238-1244.

Le Moullec Y. et Squinazi F., 1996, Pollution atmosphérique à l'intérieur des bâtiments : sources, expositions et risques sanitaires, Paris, Lavoisier, Tec et Doc.

Lewis C.W. and Zweidinger R.B., 1992, Apportionment of residential indoor aerosol, VOC, and aldehyde species to indoor and outdoors sources, and their source strengths, Atmospheric Environment, 26A, 2179-2184.

Liu W., Zhang J., Zhang L., Turpin B.J., Weisel C.P., Morandi M.T., Stock T.H., Colome S., Korn L.R., 2006, Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United Sates, Atmospheric environment 40, 2202-2214.

Lundgren B., Jonsson B., Ek-Olausson B., 1999, Materials emissions of chemicals PVC flooring materials, Indoor air, vol. 9, p 202-208.

Marchand C., 2005, Incidence des teneurs en aldehydes mesurées dans l'air intérieur et extérieur sur des patients sujets à l'asthme, Thèse de l'Université de Starsbourg, 195p.

Marchand C., Le Calve S., Mirabel Ph., Glasser N., Casset A., Schneider N., de Blay F., 2008, Concentrations and determinants of gaseous aldehydes in 162 homes in Strasbourg (France), Atmospheric environment, 505-516.

Maroni M., Seifert B., Linvall T., 1995, Indoor air quality - a comprehensive reference book, (Eds) Elsevier Science, Amsterdam.

Marquardt D.W., 1963, An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters, Journal for the Society of Industrial and Applied Mathematics, 11, 431-441.

Mc Crillis R.C., Howard E., Guo Z., Krebs K., Fortmann R. and Lao H-C, 1999, Characterization of curing emissions from conversion varnishes, Journal of the air and waste management association, 49, 70-75.

Miyake T. et Shibamoto T., 1995, Quantitative analysis by gas chromatography of volatile carbonyl compounds i cigarette smoke, Journal of Chromatography A, 693, 376-381.

Moriske H-J., Ebert G., Konieczny L., Menk G., Schöndube M., 1998, Concentrations and decay rates of ozone in indoor air in dependence on building and surface materials, Toxicology Letters 96,97, 319-323.

Morrison G., 2009, Indoor organic chemistry, Germany: Organic Indoor Air pollutants, Wiley-VCH, Edited by Salthammer T. and Uhde E., 438p.

Nalli S., Horn O. J., Grochowalski A. R., Cooper D. G., Nicell J. A., 2006, Origin of 2-ethylhexanol as a VOC, Environmental pollution, 140, 181-185.

Nazaroff W.W., and Cass G. R., 1986, Mathematical modeling of chemical reactive pollutants in indoor air, Environmental Science and Technology, 20, 924-934.

Nazaroff W. and Weschler C., 2004, Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and second air pollutants, Atmospheric environment 38, 2841-2865.

Nicolle J., Desauziers V., Mocho P., 2008a, Evaluer les COV émis par les matériaux, Info Chimie Magazine, 489, 36-39.

Nicolle J., Desauziers V., Mocho P, 2008b, Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials, Journal of chromatography A, 1208, 10-15.

Nicolas M., 2006, Ozone et qualité de l'air intérieur : interaction avec les produits de construction et de décoration, Université de Paris 7, 243p., (Docteur en science).

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F., 2007, Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions, Atmospheric Environment, 41, 3129-3138.

Norme 16000-9, Août 2006, AIR INTERIEUR, Partie 9 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement – Méthode de la chambre d'essai d'émission.

Norme 16000-10, Août 2006, AIR INTERIEUR, Partie 10 : Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement –Méthode de la cellule d'essai d'émission.

OQAI, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2007, Campagne nationale logements : état de la qualité de l'air dans les logements français, Rapport final, 183p.

Ohura T., Amagai T., Senga Y., Fusaya M., 2006, Organic air pollutants inside and outside residences in Shimizu, Japan: Levels, sources and risks, Atmospheric environment, 35, 4407-4417.

OMS, site internet,
http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/index.html, consulté le 04/08/2010.

Pennequin-Cradinal A., 2005, Développement et qualification de methodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur, Lille : Université des sciences et techniques de Lille, 390p., Thèse (Docteur en chimie).

Plaisance H., Desmettres P., Leonardis T., Pennequin-Cardinal A., Locoge N., Galloo J.-C., 2008, Passive sampling of glycol ethers and their acetates in indoor air, Journal of environmental monitoring 10, 517-526.

Popa J., Haghighat F., 2003, The impact of VOC mixture, film thickness and substrate on adsorption/desorption characteristics of some building materials, Building and Environment, 38, 959-964.

Ras M. R., Borrull F., Marce M. R., 2009, Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples, Trends in analytical chemistry, 28 (3), 347-361.

Risholm-Sundman M., 1999, Determination of formaldehyde emission with field and laboratory emission cell (FLEC) – Recovery and correlation to the chamber method, Indoor air, 9, 268-272.

Risholm-Sundman M., Wallin N., 1999 b, Comparison of different laboratory methods for determining the formaldehyde emission from three-layer parquet floors, Holz als Roh und Werkstoff, 57, 319-324.

Roukos J., Riffault V., Locoge N., Plaisance H., 2009, VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meterological situations, Environmentale Pollution, 157, 3001-3009.

Salthammer T., 1997, Emission of volatile organic compounds from furniture coatings, Indoor air, 7, 189-197.

Salthammer T., 1999, Indoor air pollution by release of VOCs from wood-based furniture, In: Salthammer, T (Ed.), Organic Indoor Pollutants, Wiley-VCH, 203-218.

Samet J. M., Marbury M.C., Spengler J. D., 1987, health effects and sources of indoor air pollution. Part 1, American review of respiratory diseases, 136, 1486-1508.

Schriver-Mazzuoli L., 2009 La pollution de l'air intérieur, Sources, Effets sanitaires, Ventilation, Collection : L'usine nouvelle, Edition : Dunod, Paris, 265p.

Schneider P., Gebefügi I., Richter K., Wölke G., Schnelle J., Wichmann H.-E., Heinrich J., INGA Study Group, 2001, Indoor and outdoor BTX levels in German cities, The science of the total environment n°267, pp 41-51.

Schmitz T., Hassel D., Weber F-J., 2000, Determination of VOC-components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars, Atmospheric Environment, 34, 4639-4647.

Seaman, V. Y., Bennett D. H., Cahill T. M., 2009, Indoor acrolein emission decay rates resulting from domestic cooking events, Atmospheric Environment, 43, 6199-6204.

Seethapathy S., Górecki T. and Li X., 2008, Passive sampling in environmental analysis, Journal of chromatography A, 1184, 234-253.

Shell, 2006, Nonènes. [on-line], [12/08/2008]. <http://www.shellchemicals.com/nonene/1,1098,1919,00.html>.

Shinohara N., Mizukoshi A., Yanagisawa Y., 2004, Identification of responsible volatile chemicals that induce hypersensitive reactions to multiple chemical sensitivity patients, J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol., 14, 84-91.

Shinohara N., Fujii M., Yamasaki A., Yanagisawa Y., 2007, Passive flux sampler for measurement of formaldehyde emission rates, Atmospheric environment 41, 4018-4028.

Shinohara N., Kajiwara T., Ohnishi M., Kodama K., Yanagisawa Y., 2008, Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) for measuring emission rates of formaldehyde based on an enzymatic reaction and reflectance photometry, Environmental Science and Technology, 42, 4472-4477.

Sigma Aldrich,
http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/sample-preparation/spme.html
Consulté le 04/05/2010.

Simon V., Luchetta L., Torres L., 2001, Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem, Atmospheric environment, 35, S115-S126.

Singer B.C., Destillats H., Hodgson A.T., Nazaroff W.W., 2006 a, Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids, Indoor Air, 16, 176-191.

Singer B. C., Coleman B. K., Destaillats H., Hodgson A., Lunden M. M., Weschler C. J., Nazaroff W. W., 2006 b, Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone, Atmospheric environment 40, 6696-6710.

Sparks L.E., Tichenor B.A., Chang J., Guo Z., 1996, Gas-phase mass transfer model for predicting volatile organic compound (VOC) emission rates from indoor pollutants sources, Indoor Air, 6, 31-40.

Sprent P., 1992, Pratique des statistiques nonparamétriques, Traduction française: Ley J.P., INRA Edition, Paris, 294 p.

Stranger M., Potgieter-Vermaak S.S., Van Grieken R., 2009, Particulate matter and gaseous pollutants in residences in Antwerp, Belgium, Science of the total environment, 407, 1182-1192.

Sunesson A.-L., Nilsson C.-A., Andersson B. and Blomquist G., 1996, Volatile metabolites produced by two fungal species cultivated on building materials, The annals of occupational hygiene, 40, 397-410.

Tanaka-Kagawa T., Uchiyama S., Matsushima E., 2005, Survey of volatile organic compounds found in indoor and outdoor air samples from Japan, Bull. Nalt. Inst. Sci, 123, 27-31.

Traynor G. W., Anthon D. W. and Hollowell C. D., 1982, Technique for determining pollutant emissions from glass-fired range, Atmospheric Environment, 16, 2979-2987.

Tuduri L., Desauzier V., Fanlo JL., 2002, Dynamic versus static sampling for the quantitive analysis of volatile organic compounds in air with polydimethylsiloxane-Carboxen solid phase microextraction, Journal of Chromatography A, 963, 49-56.

Tung T.C.W., Nui J.L., Burnett J., Hung K., 2005, Determination of ozone emission from a domestic air cleaner and decay parameters using environmental chamber tests, Indoor Built Environment, 14 : 29-37.

Uchiyama, Aoyagi, Ando, 2004, Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air, Atmospheric environment 38, 6319-6326.

Uhde E., Borgschulte A., Salthammer T., 1998, Characterization of the field and laboratory emission cell – FLEC: flow field and air velocities, Atmospheric environment, 32, 773-781.

Uhde E., Salthammer T., 2007, Impact of reaction products from building materials and furnishings on indoor air quality – A review of recent advances in indoor chemistry, Atmospheric environment 41, 3111-3128.

Wardlaw A. J., 1993, The role of air pollution in asthma, Clin. Exp. Allergy 23, 81-96.

Weisel C., Zhang J., T5urpin B., Morandi M., Colome S., Stock T., Spektor D. Korn L., Winer A., Alimokhtari S., Kwon J., Mohan K., Harrigton R., Giovanetti R., Cui W., Afshar M., Maberti S., Shendell D., 2004, Relationship of Indoor, Outdoor and Personal Air (RIOPA) study: study design, methods and quality assurance/control results, Journal of exposure analysis and environmental epidemiology, 15, 123-137.

Wiglusz R., Sitko E., Nikel G., Jarnuszkiewicz I., Igielska B., 2002, he effects of temperature on the emission of formaldehyde and volatile organic compounds (VOCs) from laminate flooring – Case study, Building and environment, 37, 41-44.

Wieslander G, Norbäck D, Björnsson E, Janson C, Boman G. 1997. Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. Int Arch Occup Environ Health 69: 115–124.

Wilke O., Jann O. and Brödner D., 2004, VOC- and SVOC-emissions from adhesives, floor coverings and complete floor structures, Indoor air 14, n°8, p 98-107.

Williams R., Suggs J., Rea A., Sheldon L., Rodes C;, Thornburg J., 2003, The Research Traingle Park particulate matter panel study: modelling ambient source contribution to personal and residential PM mass concentrations, Atmospheric Environment, 37, 5365-5378.

Wolkoff P.,Schneider T., Kildesø J., Degerth R., Jaroszewski M., Schunk H., 1998, Risk in cleaning: chemical and physical exposure, The science of the total environment 215, 135-156.

Wolkoff P., Nielsen G. D., 2001, Organic compounds in indoor air: their relevance for perceived indoor air quality?, Atmospheric environment, 35, 4407-4417.

Won D., Corsi R.L., Rynes M., 2001, Sorptive interactions between VOCs and indoor materials, Indoor Air, 11, 246-256.

Yamashita S., Kume K., Horiike T., Honma N., Fusaya M., Ohura T. and Amagai T., 2010, A simple method for screening emission sources of carbonyl compounds in indoor air, Journal of Hazardous Materials, 178, 370-376.

Yang W., Lee K., Chung M., 2004 , Characterization of indoor air quality using multiple measurements of nitrogen dioxide, Indoor Air, 14, 105-111.

Zhang J., He Q., Lioy P.J., 1994, Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments, Environmental Science and Technology, 28, 146-152.

Zhang J.S., Shaw C.Y., Nguyen L.C., macDonald R.A., Kerr G., 1995, Field measurements of boundary-layer flows in ventilated rooms, ASHRAE Transactions: Resaerch, 101, 116-124.

Zhang J. and Smith K. S., 1999, Emission of carbonyl compounds from various cookstoves in China, Environmental Science and Technology, 33, 14, 2311-2320.

Zhang, Y., Luo, X., Wang, X., Qian, K. Zhao, R., 2007, Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials, *Atmospheric environment*, 41, 3203-3216.

Zhang QF, Gangupomu RH, Ramirez D , Zhu YF, 2010, Measurement of Ultrafine Particles and Other Air Pollutants Emitted by Cooking Activities, International journal of environmental research and public health, 7, 4, 1744-1759.

Zhou X. et Mopper K., 1990, Apparent partition coefficients of 15 carbonyl compounds between air and seawater and between air and freshwater; Implication for air-sea exchange, Environmental Science and Technology 24, 1864-1869

Zuraimi M. S., Roulet C.-A., Sekhar S. C., Cheong K. W., Wong N. H., Lee K. H., 2006, A comparative study of VOCs in Singapore and European office buildings, Building and environment, 41, 316-329.

Liste des publications et communications relatives à ce travail

Articles

A. Blondel, H. Plaisance,
Development of a passive flux sampler for on-site measurement formaldehyde emission rates from solid building materials
Analytical Methods, 2010, 2032-2034

A. Blondel, H. Plaisance,
Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler
Building and Environment (2011), doi:10.1016/j.buildenv.2010.12.011

A. Blondel, H. Plaisance,
Determination of formaldehyde decay rate constant in indoors,
En cours de rédaction

Communications orales

A. Blondel, H. Plaisance and P. Desmettres,
Classification of VOC profiles in French dwellings and investigation on indoor sources,
*Healthy Building (13-17 sept. 2009), Syracuse, U.S.A.**

Blondel, H. Plaisance
Validation of a passive sampler for on-site measurement of formaldehyde emission rates from building and furnishing materials
Indo-French Seminar on Indoor Air Quality: Monitoring, Prediction Assessment and Cleaning (May 31st -June 3rd, 2010), Nantes, France.

Posters

A.Blondel, H. Plaisance,
Development of a passive sampler for on-site measurement formaldehyde emission rates from solid building materials,
Measuring Air Pollutants by Diffusive Sampling and Other Low Cost Monitoring Techniques (15-17 sept. 2009), Cracovie, Pologne.

ANNEXE 1 : Liste des 96 composés ayant un pourcentage d'identification supérieur à 10 % dans les logements échantillonnés.

Alcanes
Butane et C4 ramifiés
Pentane et C5 ramifiés
Hexane et C6 ramifiés
Heptane et C7 ramifiés
Octane et C8 ramifiés
Nonane et C9 ramifiés
Décane et C10 ramifiés
Undécane et C11 ramifiés

Alcènes
2-méthyl-1-propène
Butène
2-méthyl butène ou pentènes
Pentène
Hexènes
4-méthyl-2-pentène
Heptènes
Octènes
2-éthylhexène
3-méthyl-3-heptène
Nonènes

Aromatiques
Benzène
Toluène
Ethylbenzène
Xylènes
Styrène
Cymènes
n-propylbenzène
Méthyl éthyl benzène
Diéthylbenzène
Méthylpropyl-benzène
Ethyl-diméthyl-benzène
Diméthylstyrène
Décahydronaphtalène
Naphtalène
Tétraméthylbenzène
Triméthylbenzène

Aldéhydes
Formaldéhyde
Ethanal
2-propenal
Propanal
2-méthyl propanal
2-méthyl propenal
Butanal
2-butenal
Pentanal
n-hexanal
2-furancarboxaldéhyde
Méthylhexanal
Heptanal
Ethyl hexanal
Octanal
Benzaldéhyde
3-méthyl-2-butenal

Cétones
2-propanone
3-buten-2-one
2-butanone
2-pentanone
4-méthyl-2-pentanone
Heptanone
6-méthyl-5-hepten-2-one
1-phényl-éthanone
Dihydro-2(3H)-furanone

Alcools
Ethanol
2-méthyl-1-propanol
1-butanol
2-éthyl-1-hexanol
Phénol

Acides carboxyliques
Acide acétique

Composés azotés
Butanenitrile
Pentanenitrile
Diméthylformamide
Pyridine
3-méthyl pyridine

Composés chlorés
Dichlorobenzène
Trichloroéthylène
Trichlorotrifluoroéthane
Tétrachloroéthylène

Ethers
1,4-dioxane
2-éthoxy-2-méthyl propane
2-méthyl furane
2-éthyl furane
Diméthyl furane
2-pentyl-furane
1-méthoxy-1-propène

Esters
n-butyl formate
Acétate d'éthyle
Acétate de butyle
Acétate de n-hexyle

Ether de glycol
1-méthoxy 2-propanol
1-butoxy-2-propanol
1-méthoxy-2-propyl acétate

Terpènes
Cineole
α-pinène
Camphène
Isoprène et 1-3 pentadiène
Limonène
Camphor

ANNEXE 2 : Distance du Khi² et ratio de pourcentage des variables descriptives du logement entre les différents groupes de logements

		Groupe 1		Groupe 2		Groupe 3		Groupe 4		Groupe 5		Groupe 6		Ensemble des logements %
		%	Ratio	%	Ratio	%	Ratio	%	Ratio	%	Ratio	%	Ratio	
Pour l'ensemble du logement	Classe 1	50	1,316	33	0,877	25	0,658	75	1,974	0	0,000	22	0,585	38
	Classe 2	25	0,962	17	0,641	58	2,244	17	0,641	14	0,549	11	0,427	26
	Classe 3	25	0,694	50	1,389	17	0,463	8	0,231	86	2,381	67	1,852	36
	Fumeur	33	0,667	17	0,333	42	0,833	92	1,833	43	0,857	56	1,111	50
	Travaux effectués dans logement au cours des 12 derniers mois	83	1,029	83	1,029	75	0,926	75	0,926	86	1,058	89	1,097	81
	Utilisation de colle pour les travaux	50	1,064	50	1,064	67	1,418	42	0,887	86	1,824	56	1,182	47
	Meubles en bois massif et reconstitué	25	0,500	67	1,333	33	0,667	75	1,500	57	1,143	56	1,111	50
	Meuble en bois reconstitué	17	0,463	50	1,389	25	0,694	50	1,389	43	1,190	44	1,235	36
	Ventilation mécanique	17	0,476	0	0,000	42	1,190	8	0,238	86	2,449	67	1,905	35
	Sol lavé au moins une fois dans la semaine de prélèvement	83	0,958	83	0,958	92	1,054	92	1,054	86	0,985	89	1,022	87
	Sol lavé au moins 2 fois dans la semaine de prélèvement	67	0,939	83	1,174	75	1,056	83	1,174	57	0,805	56	0,782	71
	Utilisation de nettoyant au moins une fois dans la semaine de prélèvement	83	0,992	67	0,794	75	0,893	92	1,091	86	1,020	100	1,190	84
	Utilisation de nettoyant au moins 2 fois dans la semaine de prélèvement	42	0,887	50	1,064	33	0,709	67	1,418	43	0,912	44	0,946	47
	Garage communiquant avec une pièce du logement	0	0,000	17	1,389	8	0,694	8	0,694	0	0,000	44	3,704	12
	Présence d'une pièce attenante au logement destinée au bricolage	17	0,773	50	2,273	8	0,364	17	0,773	14	0,636	44	2,000	22
Pour la pièce où a été effectué le prélèvement	Revêtement de sol en plastique ou linoléum	58	0,911	67	1,042	67	1,042	67	1,042	71	1,116	56	0,868	64
	Revêtement de sol en moquette ou tapis	25	2,083	17	1,389	17	1,389	0	0,000	14	1,190	0	0,000	12
	Murs recouverts de papier peint	100	1,351	50	0,676	83	1,126	58	0,788	57	0,772	78	1,051	74
	Murs peints	0	0,000	50	1,613	17	0,538	17	0,538	43	1,382	11	0,358	31
	Garage sous ou à coté de la pièce	25	2,500	17	1,667	0	0,000	0	0,000	0	0,000	22	2,222	10
	Présence de marqueurs d'humidité (taches,...)	67	1,282	67	1,282	33	0,641	67	1,282	29	0,549	44	0,855	52
	Utilisation d'un parfum d'intérieur au cours de la semaine de prélèvement	0	0,000	16	1,600	0	0,000	16	1,600	43	4,300	0	0,000	10
	Utilisation d'un insecticide au cours de la semaine de prélèvement	0	0,000	83	5,188	0	0,000	0	0,000	29	1,813	0	0,000	16

ANNEXE 3 : Préparation de la solution de DNPH selon la méthode de Zhou et Mopper (1990)

Réactifs

2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) (Fluka, Sigma-Aldrich, Autriche).
Acide chlorhydrique à 5M
Acétonitrile qualité HPLC
Chloroforme
Eau ultra-pure qualité HPLC

Préparation de la solution de 2,4-DNPH

Dissoudre 500 mg de 2,4-DNPH dans 20 mL d'une solution de HCl-acétonitrile (4 :1 en volume) par passage aux ultrasons 15 minutes.
Purifier cette solution par deux extractions successives à l'aide d'une ampoule à décanter avec 10 mL de chloroforme.
Placer 12 mL de solution de 2,4-DNPH purifiés dans une fiole de 100 mL et compléter le volume avec de l'eau distillée.
Cette solution est conservée 15 jours au réfrigérateur, à l'abri de la lumière.

Imprégnation des filtres

Les filtres sont placés au fond des préleveurs, puis au moment de l'exposition, 500 µL de la solution de DNPH sont déposés sur ceux-ci à l'aide d'une micropipette.

ANNEXE 4: Article 1

PAPER www.rsc.org/methods | Analytical Methods

Validation of a passive flux sampler for on-site measurement of formaldehyde emission rates from building and furnishing materials

Alodie Blondel[ab] and Hervé Plaisance*[ab]

Received 30th June 2010, Accepted 14th September 2010
DOI: 10.1039/c0ay00416b

A diffusive sampling device was developed for screening indoor sources of formaldehyde and determining the emission rates of these sources on-site. It consists of a glass Petri dish containing a quartz filter coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) which is placed on the tested material for sampling. Formaldehyde emitted from the material diffuses through the air column inside the sampler and is collected onto the DNPH filter. The formaldehyde emission rate is determined from the mass collected by the sampler. The dependence of the sampled formaldehyde amount on the diffusion length inside the sampler was examined and led us to select a length of 20 mm for which the diffusion in the air layer controls the mass transfer from the material to the sampling surface (filter). A linear relationship with a high correlation ($r^2 = 0.97$) was obtained between the mass collected by the passive flux sampler and the emission rates measured by a standard chamber method, analysing a large series of indoor materials with the two methods in parallel. Neither the sampling time (ranging from 4 to 8 h) nor the temperature (from 23 to 35 °C) was observed to influence the sampler performance. Furthermore, the detection limit attained 1.2 μg m^{-2} h^{-1} for a 6h-sampling time and a satisfying precision of replicate measurements (relative standard deviation of 7.8% on average) is adequate for monitoring the emission rates of primary sources contributing to formaldehyde indoor concentrations.

1. Introduction

Formaldehyde is the most abundant aldehyde in indoor air. Formaldehyde is released by various building materials, including wood-based products assembled with urea-formaldehyde or phenol formaldehyde resins,[1] and some paints[2] and varnishes.[3] Formaldehyde is also present in wood smoke[4] and tobacco smoke.[5] It was shown that formaldehyde (FA) exposure has an irritant effect on the eyes, nose and upper airways. Since 2004, it has been classified in group 1 (human carcinogen) by the International Agency for Research on Cancer based on sufficient evidence from epidemiological data.[6] In France, a national survey of measurements carried out by the Observatory on Indoor Air Quality (OQAI) in 554 dwellings designed to be representative of the 24 million French dwellings. The median indoor formaldehyde concentration was found to be 19.6 μg m^{-3} whereas the outdoor concentration was 1.9 μg m^{-3} indicating the predominant contribution of indoor sources.[7] In consequence, human exposure to formaldehyde is principally associated with indoor sources. An indoor air quality guideline value of 10 μg m^{-3} for long term exposure was recently proposed for formaldehyde by the French Agency for Environmental and Occupational Health Safety.[8] A major knowledge gap identified in the set up of this guideline value was the lack of means to identify the factors associated with the presence of high levels of formaldehyde in French homes and particularly the indoor sources. However, many field studies[9,10] pointed out the fact that the emissions of building and furnishing materials were mainly to blame for high levels of formaldehyde found indoors.

Emission chambers, and field and laboratory emission cells (FLEC) are usually used to measure the volatile organic compounds (VOCs) emitted from building materials. The emission tests with these two standard methods involve an active sampling mode to transfer the VOCs emitted from the solid material to a sampling tube.[11,12] The chamber methods cannot be used on site and FLEC[13] is unsuitable for multipoint field sampling because it needs expensive equipment and it is not easy to implement.

Passive sampling represents an interesting alternative to the two standard methods mentioned above for field investigations. Sampling is made in a static mode by diffusion of chemicals inside a closed air volume from the material surface to a trap medium. Recently, various passive devices like the passive flux sampler (PFS),[14] the passive emission colorimetric sensor (PECS)[15] and the FLEC coupled with solid phase microextraction (FLEC-SPME)[16] were developed to measure the emission rates in the field. Although the feasibility of the emission measurement was demonstrated, these passive methods were developed by tests on a limited number of materials (from 1 to 3). The objectives of this study are: to improve the existing passive device, PFS, initially proposed by Shinohara *et al.*, (2007) for on-site measuring of the formaldehyde emission rate and to provide some missing results for the validation of this passive sampler type. A first step of this work was to define the most appropriate diffusion length of the sampler (distance between the tested material and an absorbent media) from the measurements achieved on four material types. Then, a large series of materials were tested to find a linear relationship between the collected mass by the passive flux sampler and the emission rate measured

[a]*Université Lille Nord de France, F-59000 Lille, France*
[b]*Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex, France. E-mail: herve.plaisance@mines-douai.fr*

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

by the standard chamber method. The classical performance characteristics of the passive sampling method (blank value, detection limit, storage conditions and effects of sampling time and temperature) were estimated in specific laboratory tests. The reproducibility of the measurements was investigated in real conditions by sampling twice some furniture and building materials present in rooms.

2. Materials and methods

2.1. Passive flux sampler and analytical method

The sampler consists of a glass Petri dish (inner diameter: 35.4 mm, depth: from 5 to 60 mm) at the bottom of which a quartz fibre filter (Whatman) coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) (Fig. 1) is placed.

Before sampling, 500 µL of an acidified aqueous solution of 2,4-DNPH[17] is spread all over the filter area using a pipette. Then, the sampler is placed with the open face on the material to be sampled. Formaldehyde emitted from the material diffuses to the inside of the sampler and is trapped on the DNPH filter. DNPH is light sensitive so the glass dish is tinted to prevent the loss of DNPH from the filter during exposure.

After sampling, the sampler is sealed with a colour cap and stored in the dark at −20 °C. For analysis, the filter is removed from the Petri dish, and placed in a tinted glass tube. The DNPH-formaldehyde derivates are extracted from the filter in 5 mL of acetonitrile (HPLC grade, Waters) by vortex shaking for 1 min. Then, the extracted DNPH-formaldehyde derivates are analysed using a high performance liquid chromatography system (HPLC, Waters 2695, Waters) with a photodiode array detector at a wavelength of 365 nm. 20 µL of extraction solution were injected onto a Restek ULTRA C18 column (Restek, France, length 25 cm, inner diameter 4.6 mm, particle size 5 µm). The mobile phase is initially a 30% acetonitrile, 20% tetrahydrofurane and 50% water mixture which progressively evolve for 15 min to achieve a 65% acetonitrile, 5% tetrahydrofuran and 30% water mixture maintained for a further 12 minutes. The flow rate is maintained at a constant 1.5 mL min^{-1}. The gas-phase concentration of FA was quantified from an external calibration curve made before sampler analysis. The solid standard DNPH derivative of FA was purchased from Chem-Service. Known concentrations of hydrazones were then prepared in acetonitrile and injected into the HPLC in order to set up the calibration curves (HPLC peak areas *versus* formaldehyde concentrations). The calibration curve was linear for the hydrazone concentration range between 0.7 and 2000 µg L^{-1} and the correlation coefficients were larger than 0.99. Before each set of analyses, a single point of this calibration curve with a known concentration was injected to check the accuracy of the HPLC response coefficient (deviation ≤ 5%).

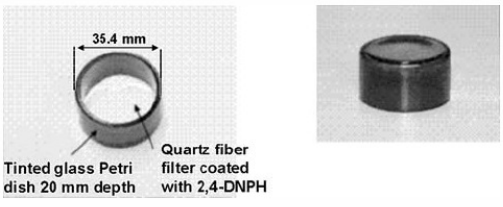


Fig. 1 Photograph of passive flux sampler.

2.2. Emission test chamber method

To establish a relationship between the collected mass by the passive flux sampler and the emission rate, a series of materials was tested using the passive sampling and the emission test chamber standard method.[11] The experimental device set up for the tests in the chamber is presented in Fig. 2. This emission test chamber has a capacity of 36 L. The air opening in the emission test chamber is produced by a compressor and is dried and chemically filtered in an air purifier (AZ 2020, manufactured by Claind). A first air flow is produced directly by the air purifier and a second air flow comes from a humidifier system consisting of a bubbler filled up with demineralised water and flushed with purified air. These two air flows are regulated by mass flow controllers. They are mixed at the chamber inlet, generating various test atmospheres. Ambient conditions in the emission test chamber are continuously monitored and recorded by means of temperature, relative humidity and wind velocity multifunction probes (Datalogger Testo term 400 and temperature, humidity, wind velocity sensor 0635.1540). The emission test chamber is placed in a thermostatic enclosure maintained at a constant temperature. Samples are introduced or removed thanks to the opening of a removable cover. Experiments are conducted according to the international standard ISO 16000-9 (2006). The temperature was 23 °C, the relative humidity was 50% and the wind velocity was maintained at less than 0.3 m s^{-1}. The ventilation rate was chosen to be close to that found in indoor environments, 0.5 h^{-1}. The area of the material was 0.02 m^2 corresponding to a product loading of 0.57 m^2 m^{-3}. The material sample was placed in the chamber and incubated for 6 h to achieve a steady state for formaldehyde emissions from the material. Then, the concentration of formaldehyde in the chamber was determined by active sampling using DNPH-Silica Sep-Pak cartridges (purchased from Waters, Guyancourt, France). The sampling rate was 200 mL min^{-1} and the sampling duration was 1 h. The used cartridges were sealed and stored at −20 °C until analysis. These cartridges were eluted with 3 mL of acetonitrile and analysed by HPLC according to the same method for analysis of passive flux samplers.

The formaldehyde emission rate was calculated by means of the following equation:

$$F = \frac{C \times V}{S \times t} \qquad \text{(Equation 1)}$$

where F (µg m^{-2} h^{-1}) is the formaldehyde emission rate, C (µg m^{-3}) is the formaldehyde concentration measured in the chamber, V (m^3) is the chamber volume, S (m^2) is the area of material sample and t (h) is the collection time. In the experiments, $V = 0.036$ m^3, $S = 0.02$ m^2 and $t = 1$ h.

2.3. Material samples

A list of 13 indoor material samples was selected for the emission tests carried out with the passive flux sampler and standard chamber method. It consisted of four medium density fibreboards (medium), two OSB (Oriented Standard Board), three

Published on 14 October 2010 on http://pubs.rsc.org | doi:10.1039/C0AY00410B

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

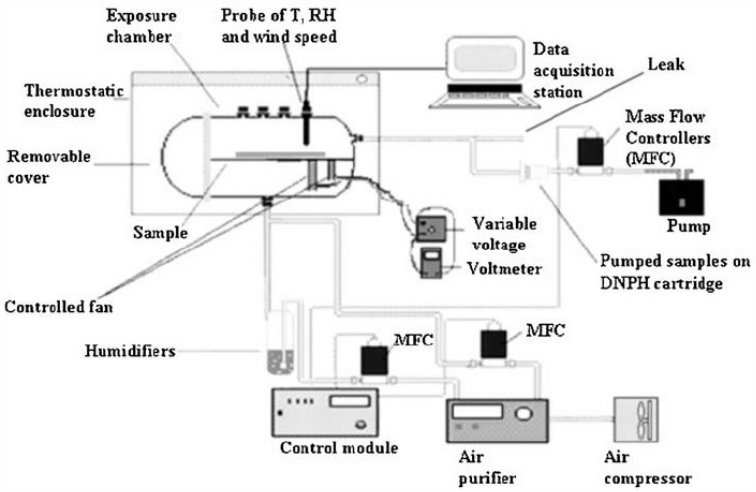


Fig. 2 Emission test chamber system.

chipboards, two sealing plasters, a finishing plaster and a roofing tale. To avoid bias due to the variation of emission over time, the tests in the chamber and those done with the passive flux sampler were performed successively within 24 h on the same material sample.

3. Theoretical basis for determining the emission rate by the passive flux sampler

When a compound is released from a material into indoor air, two diffusion processes occur: (i) diffusion inside the material and (ii) diffusion in the gas-phase boundary layer between the material area and the indoor bulk air.

In the steady state, the two mass transfers inside the material and in the gas-phase boundary layer are equal. In consequence, the emission rate from the source material is limited by the process which has the slowest transfer rate (Fig. 3).

The emission flux from the source material surface to the indoor bulk air can be obtained by the following equation (first Fick's law):

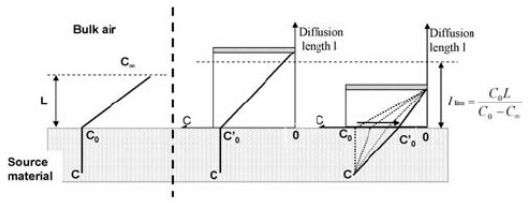


Fig. 3 Schematic representation of formaldehyde transfer in the sampler. C_∞ is the concentration in bulk indoor air, C_0 is the concentration on the material surface, C is the concentration in the material, L is the thickness of the gas-phase boundary layer and l is the diffusion length of the passive flux sampler.

$$R = -D\frac{dC}{dx} = -D\frac{C_\infty - C_0}{L} \qquad \text{(Equation 2)}$$

where R (μg m^{-2} h^{-1}) is the emission flux (emission rate), D (m^2 h^{-1}) is the diffusion coefficient of formaldehyde in air, L (m) is the thickness of the gas-phase boundary layer, C_0 (μg m^{-3}) is the concentration of the chemical on a material surface and C_∞ (μg m^{-3}) is the concentration of the chemical in the indoor bulk air.

When a passive sampler is placed on the source material, the compound molecules diffuse inside the sampler from the material surface to the filter coated with DNPH. The emission flux inside the sampler can be expressed as follows:

$$\frac{m}{tS} = -D\frac{dC}{dx} = -D\frac{C_s - C'_0}{l} \qquad \text{(Equation 3)}$$

where m (μg) is the collected mass of compound on the filter, t (h) is the exposition time and S (m^2) is the filter area, l (m) is the thickness of the air layer inside the sampler (or length of the diffusion zone), C_s (μg m^{-3}) is the chemical concentration at the surface filter and C'_0 (μg m^{-3}) is the chemical concentration on the material surface. It is assumed that the filter coated with DNPH acts as a perfect sink ($C_s = 0$).

Then eqn (3) can be simplified:

$$\frac{m}{tS} = D\frac{C'_0}{l} \qquad \text{(Equation 4)}$$

If the diffusion distance inside the sampler exceeds a limit length, $l_{\lim} = \frac{C_0 L}{C_0 - C_\infty} = \frac{L}{1-\frac{C_\infty}{C_0}}$ (deduced from the equality in concentration gradients), the emission flux from the source material remains unchanged (with or without sampler). In this case, the rate-determining process is the diffusion in the air layer inside the sampler and the concentration on the material surface is not modified by the presence of sampler, $C'_0 = C_0$.

So,

$$\frac{m}{tS} = D\frac{C_0}{l} \qquad \text{(Equation 5)}$$

And thus, substituting DC_0 by $\frac{m}{tS}l$ in eqn (2), the emission rate from the source material can be written:

$$R = \frac{ml}{tSL} - \frac{DC_0}{L} \qquad \text{(Equation 6)}$$

Hence,

$$\frac{m}{t} = \frac{SLR + DC_0S}{l} \qquad \text{(Equation 7)}$$

In these conditions, a linear relationship should exist between the mass collected on the filter (m) and the inverse of the thickness of the diffusion zone inside the sampler (l). Similarly, there is also a linear relationship between this sampled mass (m) and the emission rate (R) as shown in eqn (7).

If the diffusion distance inside the sampler is below the limit length (l_{lim}) previously mentioned, the diffusion inside the material becomes the rate-determining process (having the slowest transfer rate). In consequence, the concentration at the material surface in the presence of sampler (C'_0) tends to decrease. The emission flux decreases too and no linear relation with the sampled mass can be obtained.

4. Results and discussion

4.1. Recovery test

To validate the extraction and analysis steps, the recovery rate was determined by analysing beforehand six filters coated with DNPH which were each loaded with an aliquot of 100 µL of a solution of formaldehyde (2000 µg/aliquot) spiked using a micro pipette and allowed to diffuse for 30 min. The recovery was calculated by computing the ratio of the measured mass and the spiked mass on the filter. The mean recovery rate is 99.4 ± 1.1% and is not significantly different to 100%.

4.2. Dependence of the collected mass on the inverse of diffusion length

When the diffusion in the air layer controls the mass transfer, the sampled amount should be inversely proportional to the diffusion length. To select a sampler which complies with this condition, many samplers with eight different diffusion lengths (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 and 60 mm) were tested to collect formaldehyde emitted from four materials (two medium density fibreboards, a chipboard and an Oriented Standard Board (OSB)). The sampling time was 6 h; the temperature was maintained at 23 °C during tests and three passive flux sampler measurements were done at each diffusion length. As shown in Fig. 4, the sampled formaldehyde amount was found to be

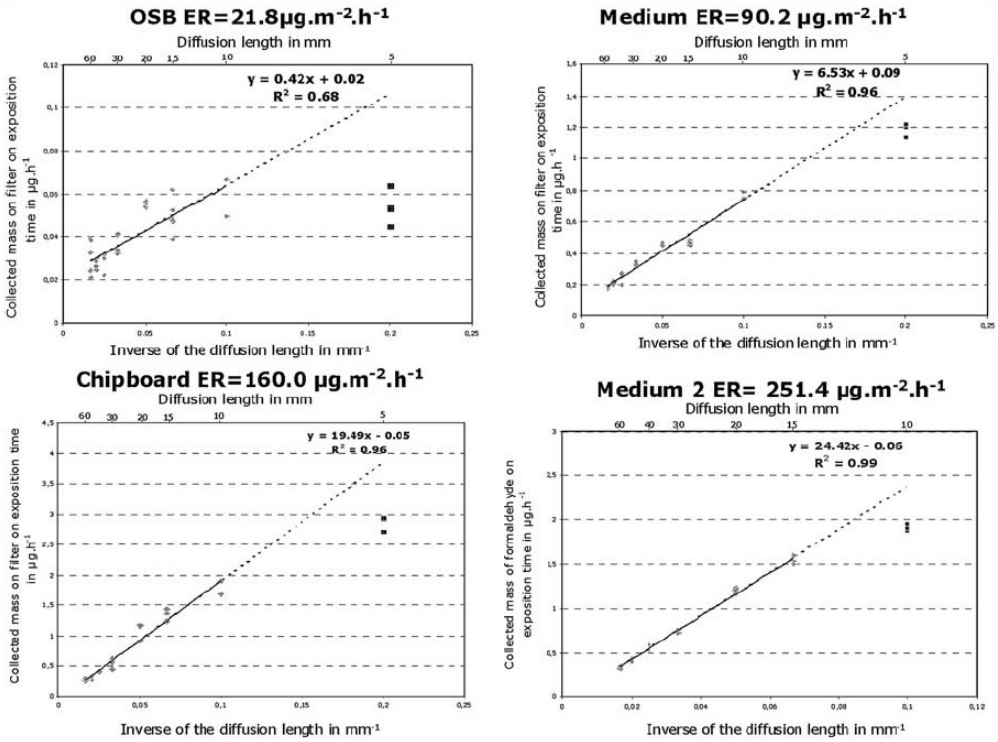


Fig. 4 Collected mass of formaldehyde on exposition time *versus* inverse of the diffusion length. ER: emission rate.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

inversely proportional to the diffusion length when it was greater than a limit length within 5 and 15 mm according to the material.

According to the formula, $l_{\lim} = \frac{L}{1 - \frac{C_\infty}{C_0}}$, this limit length is higher than or equal to the gas-phase boundary layer L and tends to be equal to L when the difference between C_∞ and C_0 is high. But in theory, these two lengths, L and $l_{\lim}$, are not equal which is inconsistent with the theoretical considerations given by Shinohara *et al.* (2007) for the PFS. The range of limit lengths (from 5 to 15 mm) found in these tests on materials is close to the thickness of the gas-phase boundary layer in indoor environments that have been reported between 10 and 30 mm.[18] This showed that for a length above 15 mm, the rate limiting step (the slowest process) is the diffusion in the air layer inside the sampler and in consequence the emission rate from the material should be linearly dependent on the following mass collected by the sampler.

A diffusion length of 20 mm was retained because it belongs to the linear domains of four tested materials and provides the highest sensitivity.

Those results are inconsistent with those found by Shinohara *et al.* (2007) where the diffusion length chosen for PFS sampler was 10 mm. Tests detailed by Shinohara *et al.* (2007) were carried out on one single material, a plywood board. According to Fig. 4, a diffusion length of 10 mm does not belong to the linearity domain for all the materials. Indeed for the medium with the highest emission rate (251.4 μg m^{-2} h^{-1}) the formaldehyde amount was not inversely proportional to the diffusion length when the length was 10 mm.

4.3. Calibration of the passive flux sampler

To assess the relationship between the collected mass and the emission rate, the same series of 13 indoor materials were sampled at once using the sampler with 20 mm diffusion length and the emission test chamber method. The selected materials were four different kinds of medium density fibreboard, two types of chipboard, two types of OSB, one finish plaster, one sealing plaster and one ceiling tale. For the measurements with the passive flux sampler, the sampling time was 6 h and the temperature was maintained at 23 °C (the same as for the tests in the emission chamber). A total of six measurements by passive flux samplers and two by the chamber method were made on each material.

As shown in Fig. 5, a linear relationship was found between the amount collected by the passive flux sampler and the emission rates measured by the chamber method in a large range of emissions spreading from 21 to 413 μg m^{-2} h^{-1} with a high correlation ($R^2 > 0.97$). A large variety of indoor materials were analysed (13) to set up this calibration of the passive flux sampler. In the previous works of Shinohara on the PFS, the PFS/chamber method relationship was investigated on only one type of material, a plywood board, and at four emission levels. There is a linear relation between these two methods because the sampler height (20 mm) belonged to the domain in which the emission flux of all the materials was controlled by the diffusion in the boundary layer.

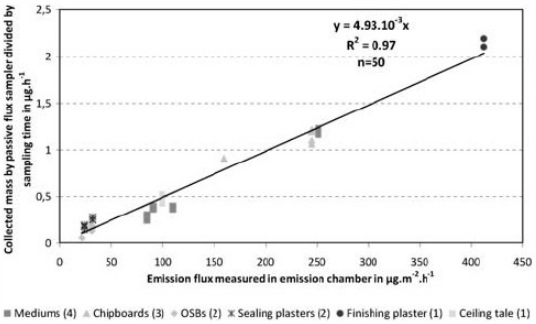


Fig. 5 Calibration of passive flux sampler response: mass collected by the passive flux sampler *versus* the FA emission rates measured by the test in the emission chamber. The sampling height is 20 mm and the sampling time is 6 h. 13 materials were sampled.

The equation of this linear regression will be used to convert the masses collected by the passive flux sampler into emission rates.

Note that the testing material having the highest formaldehyde emission (413 μg m^{-2} h^{-1}) was a finishing plaster, which is a product widely used in construction and building restoration.

4.4. Blank value and detection limit

The blank value was determined by analysing 19 non-exposed passive flux samplers. The average mass of compound found in the blanks and its standard deviation was found to be 34 ± 12 ng. This blank value was systematically subtracted from masses measured in all exposed samplers. The detection limit was calculated as the mass corresponding to three times the standard deviation of 19 blank values. Hence, using the calibration equation shown in Fig. 5, the detection limit was expressed in the emission rate and estimated to be 1.2 μg m^{-2} h^{-1} for a 6-hour sampling time. The detection limit for a 6-hour sampling time is low enough to investigate the formaldehyde emission rates of building and furnishing materials which were usually measured between 2 and 250 μg m^{-2} h^{-1} indoors.[19,20]

4.5. Storage stability before and after sampling

The storage stability of samplers was evaluated for up to 21 days at −20 °C in a freezer before sampling and for up to 14 days after sampling (Table 1).

Table 1 Means and standard deviations of the formaldehyde masses found on non-exposed and exposed samplers stored at −20 °C

Time (days)	FA mass in non exposed samplers/ng $n = 6$	FA mass collected by samplers on a material having an emission rate of 110 μg m^{-2} h^{-1}/ng $n = 6$
D	28 ± 5	3312 ± 115
D + 7 days	21 ± 3	3238 ± 129
D + 14 days	26 ± 9	2893 ± 410
D + 21 days	33 ± 12	
ANOVA test	$p = 0.111$	$p = 0.079$

For the storage stability before sampling, four sets of six samplers impregnated with 2,4-DNPH solution were prepared. A first set was analysed immediately after preparation. The three other sets of six samples were stored at −20 °C and analysed 7, 14 and 21 days after.

For the storage stability after sampling, three sets of six passive flux samplers were exposed on the same material (medium) having an emission rate of 110 μg m^{-2} h^{-1} for 6 h. A first set of six exposed samplers was analysed the day after exposure, the second and the third ones, after storage at −20 °C for 8 and 15 days respectively. Analysis of variance (ANOVA) was used to determine a significant difference between the sets of samplers at a 95% confidence level (Table 1). Analysis of variance shows that there is no significant influence of storage up to 21 days for non-exposed samplers and up to 14 days for exposed samplers.

4.6. Precision of replicate measurements

In order to evaluate the precision, 9 sets of six replicate sampler measurements were carried out on the materials having different formaldehyde emission levels (from 21 and 413 μg m^{-2} h^{-1}). Precision of the passive sampling method was expressed as the relative standard deviation (RSD) of the replicates and is reported in Table 2. A satisfying repeatability (RSD of 7.8% on average) was obtained for the passive flux sampler measurements of formaldehyde. As shown in Fig. 6, RSD decreases with the increase of emission rate. The highest RSD values correspond to the measurements made on the two OSB having the lowest emission rates. These two materials have a coarse structure and a polished surface suggesting heterogeneous emissions of formaldehyde at its surface.

Table 2 Results of tests on the precision of the passive sampling method

Number of batches	Number of exposed samplers	Range of emission rates/μg m^{-2} h^{-1}	RSD (%)
9	6	21–413	**7.8** (min:3–max:15)

Minimum and maximum of RSD values are given in brackets.

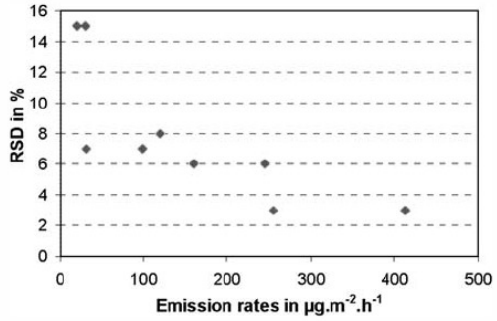


Fig. 6 RSD *versus* emission rate.

4.7. Influence of exposure time

Three sets of 6 replicate passive flux samplers were placed on the same material (medium) for different sampling times (4, 6 and 8 h). The results are given in Table 3. Analysis of variance shows that the sampling between 4 and 8 h has no significant effect on the emission rate measurements.

4.8. Influence of temperature

To test if the measurement by the passive flux sampler is affected by temperature, the formaldehyde emission of the same material (medium) is analysed in parallel to two temperatures (23 and 35 °C) with a set of 6 passive flux samplers and using the test chamber method ($n = 2$). Results are presented in Table 4.

Analysis of variance showed that there is no significant difference between the emission rates obtained by the passive flux sampler and the standard chamber method. Temperatures from 23 to 35 °C did not have an effect on the sampler performance.

Table 3 Means and standard deviations of formaldehyde emission rates (μg m^{-2} h^{-1}) measured with the passive flux sampler for different sampling times

4 h ($n = 6$)	6 h ($n = 6$)	8 h ($n = 6$)	ANOVA Test
161.9 ± 15.5	166.3 ± 12.4	180.0 ± 6.8	$p = 0.076$

Table 4 Means and standard deviations of formaldehyde emission rates (μg m^{-2} h^{-1}) measured in parallel with passive flux samplers and by the test chamber method at different temperatures

	Passive flux sampler	Reference method	ANOVA test
23 °C	243.9 ± 6.5	251.4	$p = 0.309$
35 °C	829.0 ± 104.5	739.2	$p = 0.290$

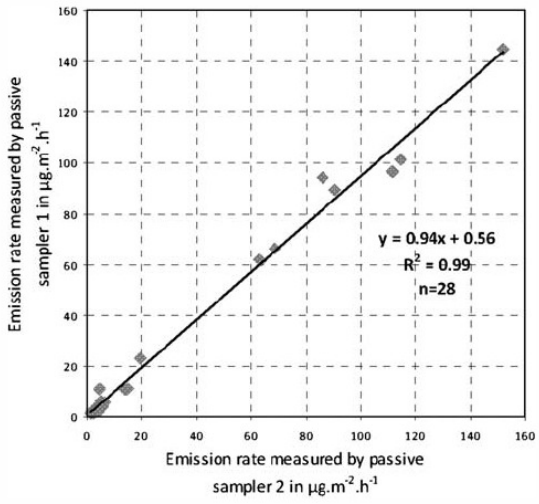


Fig. 7 Comparison of duplicate passive flux sampler measurements carried out on the same materials.

This journal is © The Royal Society of Chemistry 2010

The passive flux sampler can be used in a large range of temperatures from 23 to 35 °C, typically encountered indoors. In the previous paper of Shinohara *et al.* (2007) on the development of the passive flux sampler PFS, no result was reported concerning the influence of temperature on the sampler response.

4.9. Duplication of on site passive flux sampler measurements

To report on the reproducibility of passive flux sampler measurements in real-life environmental conditions, some furniture materials (plywood, chipboard) and building surfaces (walls, floor) have been sampled twice in the studied rooms. As reported in Fig. 7, a good agreement was found between these duplicate measurements. The sensitivity of the passive flux sampler for a 6 h exposure time appears to be suitable for the measurement of emission rates in indoor environments.

Conclusions

A passive flux sampler has been tested by analysing a large range of materials in various exposure conditions in order to validate it for the measurement of on-site emission rates of indoor materials. The evaluation program allowed the optimization of the diffusion length of the sampler and estimation of the performance parameters of this passive method (recovery rate, precision, detection limit, storage condition of sampler before and after exposure and calibration of the sampler response). With a detection limit of 1.2 µg m^{-2} h^{-1} for 6 h sampling time, a linearity of the sampler response in a large range of emission rates (from 1 to 413 µg m^{-2} h^{-1}) and a precision of replicate measurements around 7.8% (expressed in RSD), the passive method is suitable for monitoring the emission rates of primary sources contributing to indoor concentrations of formaldehyde. A large series of 13 common indoor materials was analysed to determine the calibration curve largely completing the calibration process of this type of sampler. Moreover, the test on the influence of temperature has revealed no effect in the range of temperature typically encountered indoors. Some of the first measurements made on the furniture and building materials in rooms showed that this passive device provides reproducible results. Further studies using this passive flux sampler will be performed in various types of indoor environments and will be the subject of another publication.

Acknowledgements

The authors thank G.I.P CERESTE for financial support for this study.

References

1 T. Kelly, D. Smith and J. Satola, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 81–88.
2 J. C. S. Chang, Z. Guo, R. Fortmann and H.-C. Lao, *Indoor Air*, 2002, **12**, 10–16.
3 R. C. McCrillis, E. M. Howard, Z. S. Guo, K. A. Krebs, R. Fortman and H. C. Lao, *Journal of Air and Waste Management Association*, 1999, **49**(1), 70–75.
4 N. Kagi, S. Fujii, H. Tamura and N. Namiki, *Build. Environ.*, 2009, **44**, 1199–1205.
5 F. Grimaldi, P. Botti, M. Bouthiba, F. Gouezo and A. Viala, *Pollut. Atmos.*, 1996, **149**, 330–337.
6 International Agency for Research on Cancer (IARC) Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans. 2007 In: *IARC Monographs*, vol. 1–96.
7 OQAI, *Observatoire de la qualité de l'air intérieur, Campagne nationnale logements – Etat de la qualité de l'air dans les logements français – Rapport final* – 2006, p. 183.
8 AFSSET, *Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde*, 2007, p. 78.
9 W. Yang, J. Sohn, J. Kim, B. Son and J. Park, *J. Environ. Manage.*, 2009, **90**, 348–354.
10 A. T. Hodgson and D. Beal McIlvaine, *Indoor Air*, 2002, **12**, 235–242.
11 International Organization for Standardization (ISO), *Indoor air, Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test chamber method*, ISO 16000–9, 2006.
12 International Organization for Standardization (ISO), *Indoor air, Part 10: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – Emission test cell method*, ISO 16000–10, 2006.
13 E. Uhde, A. Borgschulte and T. Salthammer, *Atmos. Environ.*, 1998, **32**, 773–781.
14 N. Shinohara, M. Fujii, A. Yamasaki and Y. Yanagisawa, *Atmos. Environ.*, 2007, **41**, 4018–4028.
15 N. Shinohara, T. Kajiwara, M. Ohnishi, K. Kodama and Y. Yanagisawa, *Environ. Sci. Technol.*, 2008, **42**, 4472–4477.
16 X. Zhou and K. Mopper, *Environ. Sci. Technol.*, 1990, **24**, 1864–1869.
17 J. Nicolle, V. Desauziers and P. Mocho, *J. Chromatogr., A*, 2008, **1208**, 10–15.
18 J. S. Zhang, C. Y. Shaw, L. C. Nguyen, R. A. MacDonald and G. Kerr, *ASHRAE Transactions: Research*, 1995, **101**, 116–124.
19 S. Yamashita, K. Kume, T. Horiike, N. Honma, M. Fusaya, T. Ohura and T. Amagai, *J. Hazard. Mater.*, 2010, **178**, 370.
20 T. J. Kelly, D. L. Smith and J. Satola, *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**, 81–88.

ANNEXE 5: Article 2

Building and Environment 46 (2011) 1284–1291

Contents lists available at ScienceDirect

Building and Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/buildenv

Screening of formaldehyde indoor sources and quantification of their emission using a passive sampler

Alodie Blondel [a,b], Hervé Plaisance [a,b,*]

[a] Université Lille Nord de France, F-59000, Lille, France
[b] Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 14 September 2010
Received in revised form
9 December 2010
Accepted 11 December 2010

Keywords:
Formaldehyde
Building and furnishing materials
Indoor sources
Emission rates
Diffusive sampler

ABSTRACT

The formaldehyde emission rates from building and furniture materials in 24 student rooms were measured using a passive sampling method parallel to a monitoring of indoor and outdoor concentrations. This passive tool represents an interesting alternative to standard dynamic methods as it is easier to implement for field investigation. Although the indoor formaldehyde concentrations (21.3 μg m^{-3} on average) are at a medium level, consistent with earlier published results, the recorded emission rates are globally low (from 1 to 15 μg m^{-2} h^{-1}) except for the high emission of beds identified in one building (87.3 μg m^{-2} h^{-1} on average). Data analysis revealed that the emissions released from furniture and building materials are the main contributions to the indoor formaldehyde concentrations with 45 and 43% on average. The high formaldehyde levels in rooms are mainly explained by the rise of formaldehyde emissions from indoor materials with temperature although the buildings and the furniture were older than 7 years. Basing on the data of emission rates, outdoor concentrations and air exchange rates, a one compartment mass balance model was used to calculate indoor concentrations. A good agreement was found between the predictions of the model and the measured indoor concentrations. This methodology could lead to the definition of arrangements for the efficient reduction of indoor formaldehyde levels.

© 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Among indoor air pollutants, formaldehyde (FA) is of particular interest due to its abundance in indoor air (indoor concentrations are usually from 2 to 10 times higher than the outdoor ones) and to its potential role in asthma [1] and its carcinogenic properties [2]. In France, an indoor air quality guideline value of 10 μg m^{-3} for long-term exposure was recently set-up for FA by the French Agency for Environmental and Occupational Health Safety [3].

The indoor sources of FA are numerous, either continuous like the building materials and furniture made in pressed-wood products or discontinuous such as tobacco smoke and indoor combustion sources [4]. FA can also be formed through indoor ozone reactions with unsaturated VOCs [5]. Analysis of the highest indoor levels of FA found in previous studies [6,7] pointed out more often as sources the pressed-wood products, especially when these materials are new.

Even if FA sources are theoretically well identified, it is difficult to determine the source(s) responsible to the high indoor levels without measuring directly the emission rates from materials in the room. Among the two existing standard techniques for emission test on materials, emission chamber and FLEC [8,9], only the FLEC was developed for the field measurements. Nevertheless, the test with the emission cell involves dynamic sampling mode requiring clean air supply, air flow meters and pump. This equipment is not easy to implement in the indoor environments for multipoint field sampling.

Passive sampling represents an interesting means for the field investigation requiring a large number of sampling points. This sampling is made in a static mode by diffusion of chemicals inside a closed air volume from the material surface to a trap media. Recently, various passive devices like the passive flux sampler (PFS) [10], the passive emission colorimetric sensor (PECS) [11] and the FLEC coupled with solid phase microextraction (FLEC-SPME) [12] were developed to measure the emission rates in the field.

In our laboratory, a passive flux sampler initially proposed by Shinohara et al. [10] for on-site measurement of formaldehyde emission rate was dealt with laboratory validation test program leading to satisfying results [13]. The subject of this present paper was the first field application of passive sampler in single-rooms for the lodging of students.

* Corresponding author. Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 10838, 59508 Douai cedex, France. Tel.: + 33 3 27 71 26 14; fax: + 33 3 27 71 29 14.
E-mail address: herve.plaisance@ensm-douai.fr (H. Plaisance).

0360-1323/$ – see front matter © 2010 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.buildenv.2010.12.011

The objectives were: (i) to measure the FA emission from all the indoor materials in the selected rooms in order to identify the indoor sources and quantify their contribution to the indoor concentrations, (ii) to examine the relations between the FA indoor concentrations and the housing factors and indoor emissions, (iii) to compare the indoor concentrations measured in the rooms with those calculated by a mass balance model using the emission rates as input data.

2. Materials and methods

2.1. Description of sample sites and measurements of environmental factors

Measurements were carried out from September 2009 to March 2010 in 24 unoccupied rooms belonging to three student residences. Eight rooms were investigated in each residence. A schematic of these rooms is shown in Fig. 1. Their volume and surface area are 26 m^3 and 11 m^2 on average. The dates of building construction are 1998, 1975, 1991 for H1, H2 and H3 residences, respectively. The H2 residence was renovated in 2003, the walls and ceiling were painted and furniture changed in all the rooms. The floor covering is linoleum or parquet. The walls are plasterboard that has been papered with painted fibre cloth. The ceiling is painted cement. Each room has a window, a front door leading out into a corridor and an inner door separating the room from the bathroom. These rooms are furnished by a closet in plywood, a writing desk, a bed and a chair in particleboard. The furniture dates from 1998, 2003 and 1991 for the H1, H2 and H3 residences, respectively.

Each sampled room has an air extraction system located in the bathroom. The incoming air in the room mainly comes from outdoors through a vent hole placed on the window frame and for a minor part from the corridor through the leakages of the front door. A Testo 400 monitor coupled with a multifunction probe (sensor 0635.1540, Testo, Forbach, France) was used to continually monitored and recorded (every 20 s) temperature and absolute humidity in the rooms during sampling.

2.2. Air exchange rate and air flow incoming into the room

The air exchange rate was determined by the injection of CO_2 in the room and follow-up of its decay according to the standard method [14–16]. 40 L from a compressed cylinder of CO_2 (at 99%) manufactured by Air Liquide company (Air Liquide, Loos, France) were initially injected in the middle of room in order to rise the CO_2 concentration. A fan is run for 5 min to mix air and achieve a uniform concentration in the room. Then, CO_2 concentration in the room is continuously monitored for 2 h by means of a CO_2 probes (Data logger Testo term 400, CO_2 sensor 0632.1240, Testo, France). Here, CO_2 is considered as an inert gas for that the concentration variation in the room follows a first order kinetic only attributable to air exchange. A linear relation is applied between the logarithm of its concentration and time. The air exchange rate in h^{-1} (a) is directly deduced from the slope of the straight line

$$\ln C_t = -a \times t + \ln C_{in} \quad (1)$$

where a is the air exchange rate (h^{-1}), t is time (h), and C_t and C_{in} are the CO_2 concentrations at time t and 0, respectively.

The injection of CO_2 increased the indoor concentration up to around 3500 ppm corresponding to nine times the outdoor CO_2 levels. In consequence, the outdoor CO_2 concentration was considered as negligible compared to the indoor concentration and not taken into account in equation (1). Our assumption is that under the conditions of a high Indoor/Outdoor ratio, the CO_2 decay test results are not affected by the outdoor concentration.

Measurements of air exchange rate were done twice in each room, the day before or after the FA sampling period.

To determine the respective parts of exchange rate associated to the air fluxes coming from the corridor and outdoors, the CO_2 decay test was reproduced blocking up beforehand the visible leakages of the front door with adhesive tapes. The air coming from the corridor was deduced by comparing the results of two CO_2 decay tests (with and without draught-proofing of the door).

2.3. Measurements of emission rates

The FA emissions from building and furnishing materials were measured on-site using a passive sampler previously developed by our laboratory. Its performance for the measurement of FA emissions from materials was documented in a previous article [13]. Its consists of a tinted glass Petri dish (inner diameter: 35.4 mm, depth: 20 mm) at the bottom of which is put a quartz fibre filter coated with 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH). FA emitted from the material diffuses inside the sampler and is trapped by reaction with DNPH doped on the filter. The formed DNPH-formaldehyde hydrazone was then extracted with 5 mL of acetonitrile (HPLC grade, Waters, France) and analysed by High Performance Liquid Chromatography (Waters 2695 HPLC, Waters, France) and UV detection at a wavelength of 365 nm (UV/visible detector, Waters

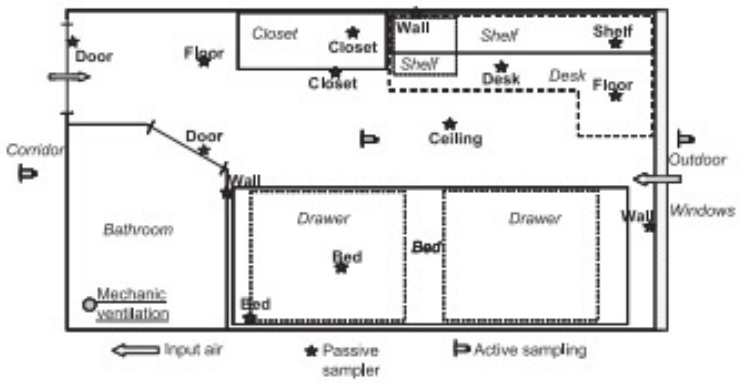


Fig. 1. Layout of one of sampled room, and location of sampling points.

2487, Waters, France). Then, the FA mass collected by the passive sampler was converted into the emission rate using the equation of linear relationship between the passive sampler and emission test chamber (reference method) which was set-up analysing a large selection of indoor materials (Fig. 2). In these works [13], the detection limit was estimated to 1.2 μg m^{-2} h^{-1} for a 6-hour sampling time and the precision of replicate measurements to 7.8% (expressed in relative standard deviation).

13 to 15 passive samplers were deployed in each room and supplied the emission rates of all the materials present in the indoor environment: the floor, walls, ceiling, desks, doors, closets, shelves, bed and chair. 20% of the emission rate measurements were above the detection limit of 1.2 μg m^{-2} h^{-1}. These values were replaced by the detection limit. The surface area of each material was systematically measured to calculate the total amount of FA emitted per material (expressed in μg h^{-1}). The window and doors were maintained closed before each sampling for at least 12 h, to attain a steady state of concentration and emissions.

2.4. Indoor, outdoor and corridor concentrations measurements

The FA concentrations were simultaneously measured by the conventional active sampling using DNPH-silica Sep-Pack cartridges on three points: the room, the corridor adjacent to the room and outdoors. The sampling device consisted of a pump (N86KN18, KNF, Germany), a mass flow meter and a DNPH cartridge. The sampling flow rates were regulated to 200 mL min^{-1} and checked before and after each pumped sample with a certified flow meter (dryCal DC-Lite). The sampling period of active samplers was 6 h and coincides with the one of passive samplers. The indoor and the corridor sampling points were made at the height of around 1.2 m, in the middle of the room indoor and closed to the front door in the corridor. The outdoor sampling point was set near the window air entry at at least 20 cm from the surfaces. After and before sampling, the cartridges were stored in aluminized bags at −20 °C. Extraction and analysis conditions were similar than those applied to passive samplers, as described above.

2.5. One-compartment mass balance model

Most approaches to modeling pollutant concentrations in indoor air take into account four basic physical/chemical processes that describe the behavior of chemicals in an indoor environment. Two processes that increase indoor compound levels are the flow of outdoor contaminants incoming into the indoor environment and the rate at which contaminants are emitted by indoor sources. Two processes that decrease indoor compound levels are the flow of indoor air out of the interior environment and the net removal rate of indoor contaminants induced by the chemical and physical removal processes (or indoor sinks) that occur in the interior environment. Dockery and Spengler [17] put in equation these processes into a single conservation-of-mass model. The building interior is assumed to be a single and well-mixed chemical volume. The potential part of secondary pollutants produces, for example, in photochemical reactions is not considered by the simple mass balance approach. The mathematical expression for the change in mass concentration of indoor contaminant is:

$$dC = Pa\,C_0 dt + Q/V dt - (a + k)C dt \quad (2)$$

where C: the indoor contaminant concentration (μg m^{-3}), t: the time (h), C_0: the contaminant concentration of air coming from the exterior of the room (μg m^{-3}); P: the fraction of outdoor contaminants that penetrates the shell (unitless) (1 = 100% penetration); a: the air exchange rate (h^{-1}); Q: the total of indoor source emission, i.e. the mass released per unit time from all the indoor sources (μg h^{-1}); V: the room volume (m^3) and k: the net rate of removal processes other than air flow (h^{-1}).

Assuming the system is in a steady state, that is C, C_0, P, a, k and Q are constant, equation (2) can be solved for C to give:

$$C = \frac{aP}{a+k}C_0 + \frac{Q}{V}\frac{1}{a+k} \quad (3)$$

In the case of sampled rooms, indoor air comes from outdoors in majority and from the corridor in a minor part. To take into account this characteristic, equation (3) becomes:

$$C = \left(\frac{xaP}{xa+k}C_{out} + \frac{(1-x)aP}{(1-x)a+k}C_{Cor}\right) + \frac{Q}{V}\frac{1}{a+k} \quad (4)$$

where C_{Cor} and C_{out} are corridor and outdoor compound concentrations (μg m^{-3}), and x is the part of the air exchange rate coming from outdoors (%).

By examining the indoor/outdoor concentration relationship, previous studies [18,19] showed that the assumption of $P = 1$ for FA is quite likely indicating that there is no significant losses when the outdoor compound penetrates the building envelop and enters into the room. In consequence, a value of $P = 1$ was considered in this paper. To solve C for each sampled room, it requires knowing the decay rate constant k for FA in indoor environments. Traynor et al. [20] reported a k value amounted to 0.40 ± 0.24 h^{-1} ($n = 5$ runs) deduced to the analysis of formaldehyde concentration decay from gas-stove emission experiments in an environmental chamber of high volume (27 m^3). This value was largely used for the modeling in indoor air to take into account the component relative to indoor removal processes [21,19].

All the other parameters of the equation (4) are estimated for each sampled room and the indoor concentrations calculated by

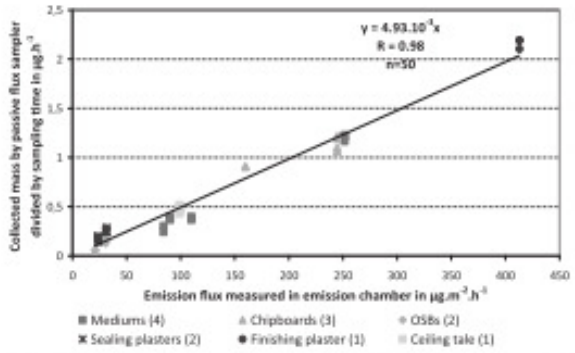


Fig. 2. Calibration of passive sampler response: mass collected by the passive sampler versus the FA emission rate measured by emission chamber [3].

Table 1
Air exchange rate (a), temperature and relative humidity (RH) in the rooms of the three residences.

	Mean ± Standard Deviation (Min–Max)		
	H 1 ($n = 8$)	H 2 ($n = 8$)	H 3 ($n = 8$)
a (h^{-1})	0.52 ± 0.19 (0.31–0.87)	1.36 ± 0.42 (0.87–2.17)	0.54 ± 0.18 (0.35–0.91)
a from corridor (%)	0	20	0
Temperature (°C)	18.6 ± 2.1 (15.0–22.0)	20.9 ± 1.2 (19.0–22.2)	23.3 ± 2.4 (18.4–26.0)
RH (%)	49 ± 7 (38–60)	50 ± 21 (24–82)	40 ± 9 (28–52)

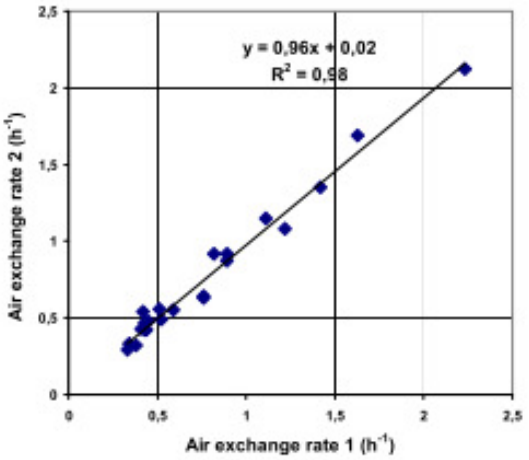


Fig. 3. Comparison of air exchange rate measurements carried out twice within 24 h period.

this model are compared to the measured indoor values obtained from the active sampling.

3. Results and discussion

3.1. Temperature, air exchange rate and humidity in rooms

As reported in Table 1, the environmental conditions recorded in the rooms are those typically met in the indoor environments with a mean temperature near 21 °C, a relative humidity in the range from 40 to 50% and air exchange rates comprised between 0.52 and 1.36 h^{-1}. The relative difference between two measurements of the air exchange rate carried out in the 24 rooms before and after the sampling within a 24-h period was 8.6% on average. As shown Fig. 3, the air exchange rate appears to be stable between these two measurements.

These air exchange rate values are similar to those found by Williams et al. [22] in 706 homes in United States, reporting an average of 0.72 h^{-1}. The air exchange rate is higher in the rooms of H2 residence than in those of two other residences. This feature can be partially explained by the presence of an additional air flux coming from the corridor through the leakages of the front door. Its part was evaluated to 20% of the total air exchange rate by comparing the tests of CO_2 concentration decay with and without draught-proofing of the front door.

3.2. Indoor, outdoor and corridor concentrations

Table 2 summarizes the whole of concentrations measured in the three environments: rooms, corridors and outdoors. All the formaldehyde concentrations were above the detection limit of method evaluated to 0.1 μg m^{-3}. The rooms have the highest levels. The corridor concentrations have intermediate values and outdoors have the lowest levels. A non parametric test (Kurskal–Wallis test) was used to access the differences between the concentrations found in the three residences. Differences were considered statistically significant at $P \leq 0.05$. As indicated by the Kruskal–Wallis test, there is a significant difference between indoor concentrations measured in the rooms of H3 residence and the others. Outdoor and corridor concentrations are not different from one residence to another.

In France, the median indoor concentration was found at 19.6 μg m^{-3} in a national survey of measurements, carried out by the Observatory on Indoor Air Quality [23] in 554 dwellings and our overall mean indoor concentration was 21.3 μg m^{-3}, that it is in the same range of values. Our mean FA indoor concentration of 21.3 μg m^{-3} is also in good agreement with that of 20.1 μg m^{-3} reported by Lui et al. [19] in a study performed in 234 homes in United States, but our mean indoor value is about 20% lower than that previously measured in 162 homes in the Strasbourg French city (33.5 μg m^{-3}) [24]. The mean concentrations found in the three residences were higher than the indoor air quality guideline value for a long-term exposure to FA, recently fixed to 10 μg m^{-3} in France (Fig. 4).

In the OQAI study [23], the mean outdoor concentration was found to be 1.9 μg m^{-3} that it is similar to ours which is 2.6 μg m^{-3}.

The corridor concentrations were in the same range of values for the three residences and close to 10 μg m^{-3}. Indoor and corridor concentrations were nearer to H2 residence than to the two other residences that can be explained by the fact that 20% of the air exchange rate come from the corridor in this residence.

3.3. Influence of external factors on indoor concentrations

The effects of temperature, humidity, opposite of air exchange rate, outdoor concentration and their interactions on FA levels were examined by fitting a multivariate model to observation data. The objectives are to identify the environmental factors having a significant influence on the indoor concentration and to provide a hierarchy of their effect. For this process, humidity was expressed in concentration of water vapor (g m^{-3}) named also absolute humidity.

This model defines the indoor concentration (C in μg m^{-3}) as a function of factors and their interactions according to the general equation:

$$C = \sum_{j=1}^{N} h_j V_j + \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} h_{jk} V_j V_k + e \quad \text{with } j \neq k \tag{5}$$

where h_j and h_{jk} are the coefficients of the factor V_j and interactions V_jV_k, e is a constant and N is the number of factors. The factors V_j and V_k are standardized and their value varies between −1 and +1. To transform the real value (x_j) to the standardized factors (V_j) following equation is applied:

$$V_j = \frac{x_j - x_{j\min}}{x_{j\min} - x_{j\max}} \times 2 - 1 \tag{6}$$

Table 2
Indoor, outdoor and corridor FA concentrations in μg m^{-3} in the rooms of residences (H1, H2 and H3).

	Mean ± Standard Deviation (Min–Max)			Overall Mean	Median	Kruskal–Wallis Test
	H 1 ($n = 8$)	H 2 ($n = 8$)	H 3 ($n = 8$)			
Indoor	17.9 ± 5.9 (9.5–27.3)	10.9 ± 4.6 (6.6–21.6)	35.2 ± 10.5 (14.3–49.9)	**21.3 ± 12.6**	**16.3**	$p = 0.0003$
Corridor	9.0 ± 2.5 (6.2–12.3)	6.7 ± 2.7 (3.2–11.3)	10.5 ± 4.0 (4.6–14.6)	**8.7 ± 3.3**	**8.4**	$p = 0.0934$
Outdoors	2.3 ± 1.0 (0.7–3.5)	3.1 ± 1.8 (0.9–5.7)	2.5 ± 0.7 (1.3–3.6)	**2.6 ± 1.2**	**2.6**	$p = 0.6143$

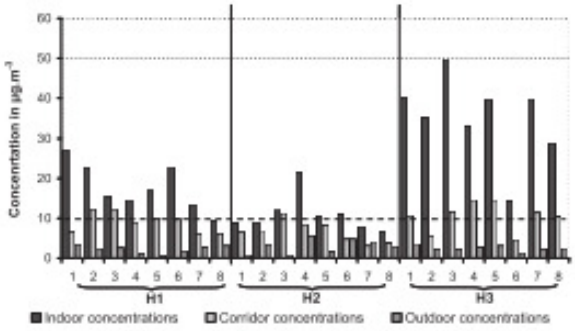


Fig. 4. Indoor, corridor and outdoor concentrations for each room in the three residences.

where x_j, $x_{j\max}$ and $x_{j\min}$ are the real value of factor, its minimum and its maximum, respectively.

The coefficients h_j and h_{j0}, with their standard deviation were determined by applying Marquardt method [25]. Then, their significance at a 95% confidence level was evaluated using Student t-test in order to decide whether it is necessary to maintain them in equation (5).

This process ended to a final equation including only three significant factors: temperature (T), opposite of air exchange rate (1/a) and interaction of temperature and absolute humidity (AH), as showed below:

$$C = (23.94 \pm 2.40) \times T + (11.02 \pm 1.79) \times 1/a + (16.99 \pm 4.87) \times T \times AH + (19.94 \pm 1.11) \quad R = 0.93 \quad (7)$$

It is worthy to mention that the value of the constant "e" is closed to the mean value of the indoor concentration which is 21.3 µg m^{-3}.

Basing on the final equation, temperature appears to be the main contributor factor to the increase of FA levels. A temperature rise from 20.9 to 26 °C (corresponding to the change from the mean and maximum recorded in the rooms) leads to elevate the FA concentration by a factor of 2.2. The air exchange rate and the temperature/absolute humidity interaction also increase the FA levels but their impacts are lower than that of temperature alone. Between the mean and maximum conditions recorded in the rooms, the rise of FA levels by a factor of 1.5–1.6 could be attributed to these secondary factors. According to the final equation, the absolute humidity alone has no significant effect on the indoor concentration.

Fig. 4 representing the FA levels versus temperature, confirms the high correlation between these two variables ($r = 0.69$). It was already reported in many field studies [26,4] and the causes could be the rise of emission kinetics [27], the production of formaldehyde by homogeneous reactions with terpenes [28–30] or by ozone indoor surface chemistry [5] when the temperature increases.

In the next section, the analysis of emission rates provides further information on the origin of dependence between indoor FA level and temperature.

3.4. Emission rates of indoor sources

The sampled indoor materials were classified in five categories: the floor, ceiling and walls, the doors, the bed and other pieces of furniture (desk, closets, shelves…). During this measurement campaign, various indoor surfaces (building and furniture materials) were sampled twice. These duplicate measurements were similar between themselves showing that the formaldehyde emission to the surface of a same sampled material is homogeneous and that the measurement points are representative. The results were reported in a previous article (Blondel and Plaisance, 2010).

As shown in Table 3, the emission rates were rather low from 1 to 15 µg m^{-2} h^{-1}, except for the bed material of H3 residence rooms for which high emission levels were recorded from 21 to 131 µg m^{-2} h^{-1}.

Kruskal–Wallis test revealed that the emission rates measured in the rooms of H3 residence were significantly higher than those of rooms belonging to two other residences, excepted for the material category "other furniture". This fact largely explains that the highest indoor levels were found in the H3 residence. These higher emission rates recorded in this third residence could also result of an exchange of FA between the bed material having a high emission and the other materials of the room. On this assumption, the part due to the redistribution of FA among the indoor materials, would add to primary emissions of surfaces.

There is few data on real FA emission rates in the indoor environments. In a recent study conducted in Finland by Järnström et al. [31], FA emission rates were measured by using the cell FLEC on seven buildings during the time of construction, in the newly finished, and in the 6- and 12-month-old buildings. The highest measured emission was attributed to the ceiling with a decrease of mean emission rate from 42 to 28 µg m^{-2} h^{-1} during the first year and a maximum at 109 µg m^{-2} h^{-1}. The emission rates of other indoor surfaces and materials were lower (about 10 µg m^{-2} h^{-1} on average) varying from 5 to 40 µg m^{-2} h^{-1}. Our emission measurements are in the same range than those reported by Järnström et al. (2007). Measurements made by Shinohara et al. [10] with a same type of passive sampler, in a bedroom of house in Japan are comparable with ours. Indeed, the emission rates are ranged between 7.77 µg m^{-2} h^{-1} for the ceiling and 11.8 µg m^{-2} h^{-1} for the walls.

To provide further information on the origin of dependence between FA levels and temperature, the correlation between total FA emissions and temperature was analysed (Fig. 6). A high correlation coefficient was found ($r = 0.72$) comparable to the one obtained between FA levels and temperature (Fig. 5). This result confirms that the rise of FA concentration in the rooms is mainly governed by the increase of material emission kinetics with temperature. In spite of the age of the residences and the furniture (>7 years), the indoor concentrations and emissions of FA are

Table 3
Emission rates of indoor sources in µg m^{-2} h^{-1} in the rooms of three residences.

	Mean ± Standard Deviation (Min–Max)			Kruskal–Wallis Test
	H 1 ($n = 8$)	H 2 ($n = 8$)	H 3 ($n = 8$)	
Flooring	2.3 ± 1.5 (1.2–5.5)	1.4 ± 0.7 (1.2–2.4)	5.3 ± 3.5 (2.5–13.0)	$p = 0.0009$
Ceiling and Walls	3.6 ± 1.7 (1.2–6.3)	3.2 ± 2.0 (1.2–7.1)	8.8 ± 2.8 (4.1–12.1)	$p = 0.0029$
Door	4.0 ± 2.0 (1.2–6.4)	2.6 ± 1.6 (1.2–5.5)	7.0 ± 4.2 (1.2–14.7)	$p = 0.0279$
Bed	3.3 ± 1.8 (1.2–6.7)	2.8 ± 1.7 (1.2–5.8)	87.3 ± 37.5 (21.3–131.3)	$p = 0.0004$
Other furniture	2.8 ± 0.9 (1.2–3.6)	3.4 ± 0.6 (2.8–4.4)	2.9 ± 1.9 (1.2–7.0)	$p = 0.1959$
Total (µg h^{-1})	322.7 ± 120.0 (122.4–474.0)	309.2 ± 155.4 (160.9–603.5)	773.2 ± 210.1 (310.7–984.2)	

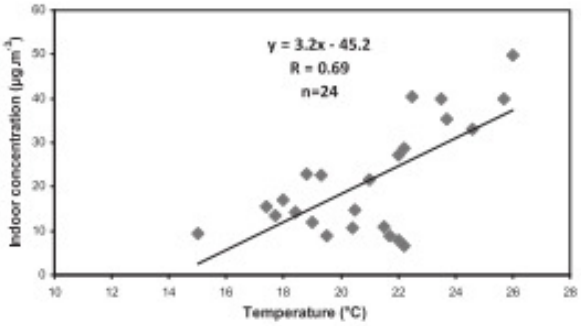


Fig. 5. FA indoor concentrations in µg m^{-3} versus temperature in °C.

positively correlated with temperature. Those results are inconsistent with those found by Hun et al. [32] where none dependence was found between the FA concentration and temperature in old homes.

3.5. Calculated indoor concentrations

Applying the one compartment mass balance model described above, FA indoor concentrations were calculated and compared with the measured concentrations (Fig. 7). A good agreement was found between these two concentrations. Among the 24 sampled rooms, only two had a relative deviation upper than ±30%. There is no systematic bias between these two concentrations as shown by the slope close to 1. So, the emission measurement points seem to be representative and the mass balance model approach gives satisfying predictions of indoor FA concentrations in these student rooms.

3.6. Source contributions

Knowing the indoor emission rates and the air flux inputs in the room, their respective contribution to the indoor concentration can be derived from equation (3) and calculated as followed:

$$CR_i = \frac{Q_i}{V(a+k)}\frac{100}{C} \quad \text{for the source i} \tag{8}$$

and

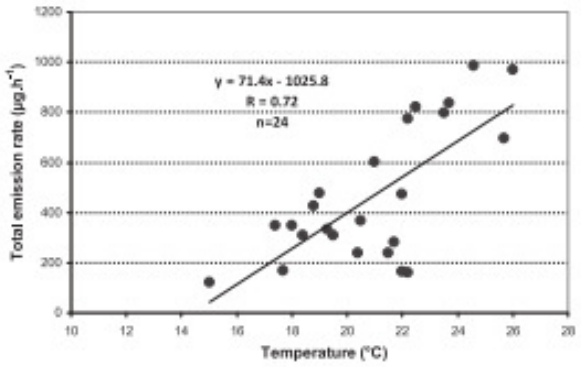


Fig. 6. Total FA emission rate in µg h^{-1} versus temperature in °C.

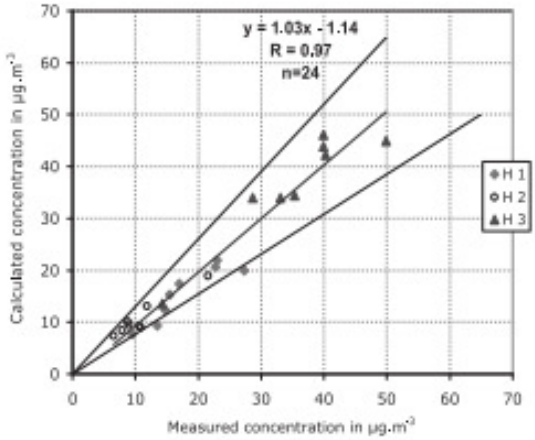


Fig. 7. Indoor concentration calculated with the mass balance model in µg m^{-3} versus measured concentration in µg m^{-3}.

$$CR_{out+cor} = \left(\frac{xaP}{xa+k}C_{out} + \frac{(1-x)aP}{(1-x)a+k}C_{Cor}\right) \times \frac{100}{C} \quad \text{for the corridor and outdoors} \tag{9}$$

where CR is the contribution of source i in %, Q_i is the emission rate of the source i in µg h^{-1}.

The results for the sampled rooms of three residences are given in Fig. 8.

The furniture and building materials represent the highest contributions with 45 and 43% on average, respectively. In the rooms of the H3 residence, the bed contributes more than 30% to the indoor concentration reflecting the impact of the highest primary emission identified in this field study. The part assigned to the input air fluxes coming from the corridor and outdoors are generally minor (12% on average), excepted for the rooms of H2 residence where it exceeds 20% because of high air exchange rates combined with low indoor emissions.

3.7. Recommendations for the improvement of indoor air quality in the rooms

According to those results, some arrangements are proposed in Table 4 in order to reduce FA concentrations in the rooms of H1 and H3 residences. In the H1 residence, the increase of air exchange rate

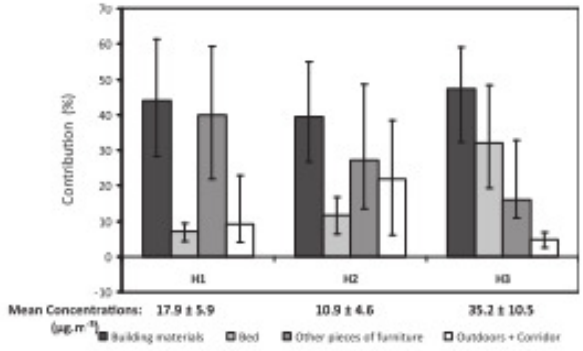


Fig. 8. Source contributions to the FA indoor concentration (%) (±min–max).

Table 4
Different scenarios for the reduction of FA levels in the rooms of residence H1 and H3.

		Air exchange rate (h^{-1})	Indoor sources	Indoor concentrations Mean (min–max) ($\mu g\ m^{-3}$)
H1	Scenario 1	Increase a: 0.52 → 1	–	17.9 (9.5–27.3) → **10.7(5.9–16.3)**
	Scenario 2	–	Removal all furniture	17.9 (9.5–27.3) → **8.7 (4.8–14.3)**
	Scenario 3	Increase a: 0.52 → 1	Removal all the furniture	17.9 (9.5–27.3) → **6.3 (4.1–11.3)**
H3	Scenario 1	Increase a: 0.54 → 1	–	35.2 (14.3–49.9) → **24.9 (8.4–27.1)**
	Scenario 2	–	Removal all the furniture	35.2 (14.3–49.9) → **17.6 (8.2–27.1)**
	Scenario 3	Increase a: 0.54 → 1	Removal all the furniture	35.2 (14.3–49.9) → **12.6(5.3–18.6)**

Results obtained in each scenario are given in bold.

from 0.52 to 1 h^{-1} should be enough to reach 10 $\mu g\ m^{-3}$ and the removal of furniture (scenario 2) would allow reducing indoor concentrations below 10 $\mu g\ m^{-3}$.

In the H3 residence, none of three tested scenarios would be able to reduce concentrations around the indoor French guideline value (10 $\mu g\ m^{-3}$). The most efficient way is the increase of air exchange rate combined to the removal of furniture (scenario 3) which would allow attaining 12.6 $\mu g\ m^{-3}$.

4. Conclusion

This study was designed to investigate with a passive sampler the emissions of FA from indoor materials in 24 student rooms and to examine their contribution to the indoor FA concentrations. A one compartment mass balance model using the emission rates, outdoor and corridor concentrations and air exchange rates was applied to predict the indoor FA concentrations in the rooms.

A number of key conclusions can be drawn from this work:

- Although the indoor FA concentrations recorded in these rooms at a medium level (21.3 $\mu g\ m^{-3}$ on average) the emission rates recorded in the rooms were rather low, comprised between 1 and 15 $\mu g\ m^{-2}\ h^{-1}$ except for the bed material in one residence for which the high emission levels from 21 to 131 $\mu g\ m^{-2}\ h^{-1}$ were measured.
- The high FA levels in the rooms are mainly explained by the rise of FA emissions from indoor materials with temperature. The air exchange rate appears as a secondary factor having a limited influence on the FA levels.
- The furniture and building materials have similar contributions to the indoor FA concentrations with 45 and 43% on average, respectively. The input air coming from corridor and outdoors represent a minor part to indoor FA level (12% on average).
- The one compartment mass balance model is a satisfying mean to estimate indoor FA concentrations in the rooms.

This study led to explore various source control strategies. This approach would be extended to other housing types in order to test its suitability and to verify if the trend found in the student rooms is the same one in other environments.

Acknowledgment

The authors thank G.I.P CERESTE for financial support for this study.

References

[1] Wieslander G, Norback D, Bjornsson E, Janson C, Boman G. Asthma and the indoor environment: the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces. Int Arch Occup Environ Health 1997;69:115–24.
[2] International Agency for Research on Cancer (IARC). Overall Evaluations of Carcinogenicity to Humans. In: IARC Monographs, vol. 1–96; 2007.
[3] Valeurs guides de qualité d'air intérieur, Le formaldéhyde. Afsset; 2007. p. 78.
[4] Dassonville C, Demattei C, Laurent A-M, Le Moullec Y, Seta N, Momas I. Assessment and predictor determination of indoor aldehyde levels in Paris newborn babies' homes. Indoor Air 2009;19:314–23.
[5] Nicolas M, Ramalho O, Maupetit F. Reactions between ozone and building products: impact on primary and secondary emissions. Atmos Environ 2007;41:3129–38.
[6] Yang W, Sohn J, Kim J, Son B, Park J. Indoor air quality investigation according to age of the school buildings in Korea. J Environ Manag 2009; 90:348–54.
[7] Hodgson AT, Beal McIlvaine D. Sources of formaldehyde, other aldehydes and terpenes in a new manufactured house. Indoor Air 2002;12:235–42.
[8] International Organization for Standardization (ISO). Indoor air, part 9: determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – emission test chamber method; 2006. ISO 16000–9.
[9] International Organization for Standardization (ISO). Indoor air, part 10: determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing – emisison test cell method; 2006. ISO 16000–10.
[10] Shinohara N, Fujii M, Yamasaki A, Yanagisawa Y. Passive flux sampler for measurement of formaldehyde emission rates. Atmos Environ 2007;41: 4018–28.
[11] Shinohara N, Kajiwara T, Ohnishi M, Kodama K, Yanagisawa Y. Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) for measuring emission rates of formaldehyde based on an enzymatic reaction and reflectance photometry. Environ Sci Technol 2008;42:4472–7.
[12] Nicolle J, Desauziers V, Mocho P. Solid phase microextraction sampling for a rapid and simple on-site evaluation of volatile organic compounds emitted from building materials. J Chromatogr A 2008;1208:10–5.
[13] Blondel A, Plaisance H. Validation of a passive sampler for on-site measurement of formaldehyde emission rates from building and furnishing materials. Anal Methods 2010;2:2032–8.
[14] Astm, E 741–00. Standard test method for determining air change in a single zone by means of tracer gas dilution; 2006. p.17.
[15] He C, Morawska L, Hitchins J, Gilbert D. Contribution from indoor sources to particle number and mass concentrations in residential houses. Atmos Environ 2004;38:3405–15.
[16] Guo H, Morawska L, He C, Gilbert D. Impact of ventilation scenario on air exchange rates and on indoor particle number concentrations in an air-conditioned classroom. Atmos Environ 2008;42:757–68.
[17] Dockery DW, Spengler JD. Indoor-outdoor relationships of respirable sulfates and particles. Atmos Environ 1981;15:335–43.
[18] Lewis CW, Zweidinger RB. Apportionment of residential indoor aerosol, VOC, and aldehyde species to indoor and outdoors sources, and their source strengths. Atmos Environ 1992;26A:2179–84.
[19] Liu W, Zhang J, Zhang L, Turpin BJ, Weisel CP, Morandi MT, et al. Estimating contributions of indoor and outdoor sources to indoor carbonyl concentrations in three urban areas of the United Sates. Atmos Environ 2006;40: 2202–14.
[20] Traynor GW, Anthon DW, Hollowell CD. Technique for determining pollutant emissions from glass-fired range. Atmos Environ 1982;16:2979–87.
[21] Nazaroff WW, Cass GR. Mathematical modelling of chemical reactive pollutants in indoor air. Environ Sci Technol 1986;20:924–34.
[22] Williams R, Suggs J, Rea A, Sheldon L, Rodes C, Thornburg J. The Research Triangle Park particulate matter panel study: modelling ambient source contribution to personal and residential PM mass concentrations. Atmos Environ 2003;37:5365–78.
[23] Oqai. Observatoire de la qualité de l'air intérieur, Campagne nationnale logements – Etat de la qualité de l'air dans les logements français – Rapport final; 2006. p. 183.
[24] Marchand C, Le Calvé S, Mirabel Ph, Glasser N, Casset A, Schneider N, et al. Concentrations and determinants of gaseous aldehydes in 162 homes in Strasbourg (France). Atmos Environ 2008;42:505–16.
[25] Marquardt DW. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. J Soc Indust Appl Math 1963;11:431–41.
[26] Clarisse B, Laurent AM, Seta N, Le moullec Y, El Hasnaoui A, Momas I. Indoor aldehydes: measurements of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings. Environ Res 2003;92:245–53.

[27] Zhang Y, Luo X, Wang X, Qian K, Zhao R. Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials. Atmos Environ 2007; 41:3203–16.
[28] Destaillats H, Lunden MM, Singer BC, Coleman BK, Hodgson AT, Weschler CJ, et al. Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: a bench-scale chamber study. Environ Sci Technol 2006;40:4421–8.
[29] Moriske H-J, Ebert G, Konieczny L, Menk G, Schöndube M. Concentrations and decay rates of ozone in indoor air in dependence on building and surface materials. Toxicol Lett 1998;96(97):319–23.
[30] Ceron RM, Ceron JG, Muriel M. Diurnal and seasonal trends in carbonyl levels in a semi-urban coastal site in the gulf of Campeche, Mexico. Atmos Environ 2007;41:63–71.
[31] Järnström H, Saarela K, Kalliokoski P, Pasanen A-L. Reference values for structure emissions measured on site in new residential building in Finland. Atmos Environ 2007;41:2290–302.
[32] Hun DE, Corsi RL, Morandi MT, Siegel JA. Formaldehyde in residences: long-term indoor concentrations and influencing factors. Indoor Air 2010;20: 196–203.

RESUME

Les atmosphères intérieures se révèlent très riches en composés organiques volatils (COV). Ces substances forment un « cocktail à risque » dont la composition et les effets sur la santé restent encore méconnu. Cette complexité rend difficile l'identification et la quantification des sources intérieures sur la qualité de l'air.
Cette thèse a pour but d'établir des relations qualitatives et quantitatives entre les sources intérieures de COV et les teneurs observées dans des logements français.
Le premier axe de travail porte sur le développement de la mesure passive pour déterminer les taux d'émission en formaldéhyde (FA) et en acétaldéhyde des matériaux. Ce préleveur a été validé en laboratoire, puis utilisé in-situ, dans une campagne de mesures réalisée dans des chambres étudiantes. Ce diagnostic sur site montre que le mobilier et les matériaux du bâti de la pièce contribuent à part égale à la concentration intérieure en FA. L'augmentation des émissions est clairement influencée par l'élévation de la température. Un modèle d'équilibre des masses basé sur les taux d'émission mesurés a conduit à une prédiction satisfaisante des concentrations en FA dans les 24 lieux échantillonnés.
Le second axe porte sur l'analyse des profils chimiques de 60 logements. A partir d'un « screening » des COV ; des classes homogènes de profils chimiques associés aux logements ont pu être établies. Des hypothèses sur les sources potentielles de ces composés ont été formulées et examinées sur la base des données de la littérature, des questionnaires descriptifs des logements et des émissions de matériaux et produits présents en environnement intérieur.

Mots Clés : Sources d'émission intérieures, taux d'émission, composés organiques volatils, formaldéhyde, matériaux de construction et d'ameublement, échantillonnage passif, chambre d'essai d'émission, classification ascendante hiérarchique, bâtiment.

ABSTRACT

Indoor atmospheres appear very rich in volatile organic compounds (VOC). These substances form a "dangerous mix" whose composition and effects on health remain still unknown. This complexity makes difficult the identification and the quantification of indoor sources on the indoor air quality.
The purpose of this thesis is to establish qualitative and quantitative relationship between VOC indoor sources and the concentrations observed in French dwellings.
The first axis of this work deals with the development of passive measurement to determine the formaldehyde (FA) and acetaldehyde emission rates of materials. This sampler was validated in laboratory, then used in-situ, in a batch of measurements carried out in student rooms. This diagnosis on site shows that the furniture and the building materials contribute equally to the indoor concentration in FA. The increase of the emissions is clearly influenced by the rise in the temperature. A balance mass model based on the measured emission rates led to a satisfying prediction of the FA concentrations in the 24 sampled rooms.
The second axis deals with the analysis of the chemical profiles of 60 residences. From a "screening" of the VOC; homogeneous classes of chemical profiles associated with the dwellings could be established. Assumptions on the potential sources of these compounds were formulated and examined on the basis of the bibliography, the descriptive questionnaires of the dwellings and the emissions of materials and products present in indoor environment.

Key Words: Indoor emission sources, emission rates, volatiles organic compounds, formaldehyde, building and furnishing materials, passive sampling, emission test chamber, hierarchical clustering analysis, building.