



MESURES DE FORMALDEHYDE EN AIR INTERIEUR

PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE PAR DIODES LASER ACCORDABLES.

RESUME

En 2002, nous avons présenté dans Air Pur (Dusanter, Hanoune et al., 2002) un nouvel instrument de laboratoire développé pour la mesure dans l'atmosphère de Composés Organiques Volatils (COV), basé sur l'absorption infrarouge du rayonnement émis par des diodes laser accordables. Un instrument de terrain a été récemment finalisé. Nous en présentons ici les premiers résultats obtenus en juillet 2005 lors d'une campagne de mesure des niveaux de formaldéhyde dans des bibliothèques universitaires à Strasbourg.

INTRODUCTION

Le plus simple composé de la famille des aldéhydes est le formaldéhyde HCHO. Ce polluant se rencontre dans l'air à l'extérieur des bâtiments, à des concentrations dans la gamme 1 - 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, où il peut provenir de réactions naturelles (réaction des terpènes libérés par les feuillages avec le radical OH, décomposition des résidus végétaux, feux de forêt,...) ou anthropiques, en particulier dans les gaz d'échappement des véhicules. Le formaldéhyde n'étant pas un composé réglementé, il ne fait pas l'objet d'une surveillance en continu dans l'air extérieur par les Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air.

Le formaldéhyde se rencontre surtout à l'intérieur des bâtiments, à des concentrations plus élevées, de plusieurs dizaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et jusqu'à plusieurs milliers de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en milieu professionnel. Parmi les sources intérieures, on peut citer les panneaux de particules, de fibres de moyenne densité, de contreplaqué, les peintures, vernis, colles, les cosmétiques, la fumée de cigarette... En plus des sources directes, il peut être produit dans des réactions chimiques de polluants primaires à l'intérieur des bâtiments. De plus, l'absence ou l'inefficacité de la ventilation ne permet pas une dispa-

rition rapide de ce composé en air intérieur et le formaldéhyde a été proposé comme un moyen de déterminer le taux de ventilation des habitations (SHERMAN AND HODGSON, 2004). Sachant que le temps passé dans des environnements clos est de 80 à 90 %, c'est surtout la pollution intérieure qui est la source de notre exposition au formaldéhyde.

Cette exposition se fait principalement par voie respiratoire, même si une irritation des yeux, donc par contact, a également été observée lors de l'exposition à de fortes concentrations de formaldéhyde. L'inhalation du formaldéhyde est source d'irritation des muqueuses et de lésions de l'épithélium nasal. Il est impliqué dans l'apparition de maladies respiratoires chroniques obstructives, de troubles neurologiques, et dans des phénomènes d'asthme et d'allergies. Une exposition des enfants à des concentrations supérieures à 75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ favoriserait l'apparition d'asthme et de bronchites (KRZYZANOWSKY, QUACKENBOSS et al., 1990). Il est de plus classé depuis le 18 juin 2004 par le Centre International de Recherche sur le Cancer comme substance cancérigène pour l'homme (IARC, 2004), avec apparition de cancers de la bouche, du nez, du pharynx et des sinus. Des effets sur le système reproductif et sur le poids des bébés ont également été mis en évidence dans le cas d'une exposition professionnelle des femmes au formaldéhyde. L'Organisation Mondiale de la Santé a établi une valeur guide de recommandation de 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour une exposition de 30 minutes (WHO, 2000), au-delà de laquelle des irritations respiratoires peuvent apparaître. Une valeur de 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ a été proposée pour une exposition chronique par l'Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR, 1999).

Des campagnes de mesure du formaldéhyde dans des micro-environnements clos ont été menées par divers laboratoires de recherche ou organis-

(1) Laboratoire de Physicochimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère, UMR CNRS 8522, Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

(2) Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules, UMR CNRS 8523, Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Applications, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

mes depuis une quinzaine d'années, par exemple, et pour ne citer que les études en France, dans des logements (OQAI, 2002; CLARISSE, LAURENT et al., 2003; OQAI, 2004), des écoles, et des crèches (ASPA, 2005). Les mesures effectuées se font par prélèvement d'échantillon, que ce soit avec des tubes à diffusion passive (CLARISSE, LAURENT et al., 2003), ou de manière active par pompage sur des cartouches adaptées au piégeage spécifique des aldéhydes (ZHANG, HE et al., 1994). Les échantillons sont ensuite analysés en laboratoire par chromatographie liquide à haute performance avec détection à 360 nm (ZHANG, HE et al., 1994). La sensibilité de la mesure dépend bien évidemment du nombre de molécules de formaldéhyde piégées sur l'adsorbant, d'où des durées de prélèvement variant de quelques heures, dans le cas d'un prélèvement actif, à quelques jours pour les tubes à diffusion passive. Si ces mesures intégrées sur le temps de prélèvement sont bien évidemment représentatives de l'exposition à long terme, elles ne permettent pas d'appréhender l'évolution temporelle des teneurs en formaldéhyde, ni a fortiori de répondre au critère de l'OMS, d'autant plus que les concentrations de formaldéhyde peuvent présenter des variations rapides (ZHANG, HE et al., 1994).

Nous avons récemment développé en laboratoire une technique de mesure originale du formaldéhyde, applicable également à d'autres polluants tels que l'acétaldéhyde ou le 1,3-butadiène (DUSANTER, 2002; DUSANTER, LEMOINE et al., 2002), et mis au point un instrument transportable (HANOUNE, LEBRIS et al., 2005). Cet instrument permet de suivre les concentrations de formaldéhyde sur une échelle de temps de la minute, avec une sensibilité meilleure que $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Il est donc tout à fait adapté à l'étude des teneurs en formaldéhyde dans l'air intérieur comme dans l'air extérieur des locaux. Nous en présentons ici les premiers résultats obtenus lors d'une campagne de mesure du formaldéhyde dans des bibliothèques universitaires strasbourgeoises en juillet 2005. Des études antérieures ont en effet montré que les niveaux de formaldéhyde et d'autres polluants dans les bibliothèques excèdent parfois les limites fixées par les instances internationales (FANTUZZI, AGGAZZOTTI et al., 1996; RIGHI, AGGAZZOTTI et al., 2002), et que ces niveaux peuvent être mis en relation avec certains symptômes du syndrome des bâtiments malsains (Sick Building Syndrome - SBS) (RIGHI, AGGAZZOTTI et al., 2002).

I - DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET PROTOCOLE DE MESURE

L'instrument que nous avons conçu est représenté sur la figure 1. Il fonctionne sur le principe de spectroscopie d'absorption infrarouge du rayonnement issu d'une diode laser accordable. Le rayonnement issu de la diode, refroidie à la température de l'azote liquide, est séparé en deux par une lame séparatrice semi-réfléchissante. La première partie du faisceau sert à stabiliser activement la longueur d'émission au sommet d'une raie d'absorption du formaldéhyde, grâce au signal détecté après passage à travers une cellule d'absorption remplie de formaldéhyde pur à faible pression. La seconde partie du faisceau sonde une

cellule à réflexions multiples permettant d'allonger le parcours optique (34 m, pour un encombrement de 50 cm) qui contient l'échantillon à analyser. L'injection de l'échantillon ou du gaz de calibration se fait grâce à des électrovannes, ainsi que le pompage de la cellule. L'instrument est commandé par un ordinateur portable qui assure le basculement des électrovannes, l'acquisition des signaux d'absorption et de pression dans la cellule multipassage, et effectue en temps réel l'analyse des données. Le spectromètre mesure 60 x 90 cm, pour une hauteur de 1 m, sans compter la pompe à vide, le système de calibration et l'ordinateur. Le poids total est d'environ 75 kg, et doit encore être diminué de manière à faciliter les déplacements de l'appareil. L'autonomie du spectromètre de 8 heures est limitée par l'utilisation d'azote liquide pour les détecteurs.

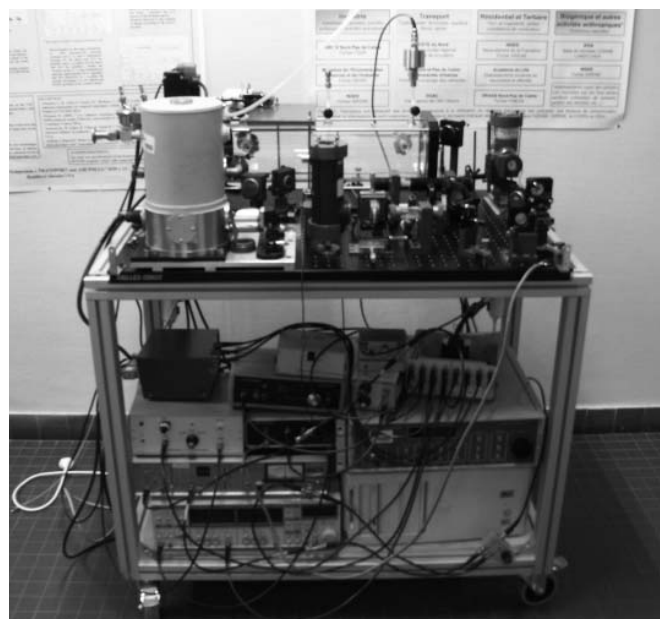


Figure 1 : vue du spectromètre mobile à diodes laser accordables.

On remplit progressivement (~ 10 s) avec le gaz à analyser la cellule initialement sous vide, jusqu'à une pression de 12 Torr, et on enregistre pendant la montée en pression le signal d'absorption S et la pression P . On enregistre de la même façon le signal et la pression lors du pompage. Des courbes $S = f(P)$ sont représentées sur la figure 2.

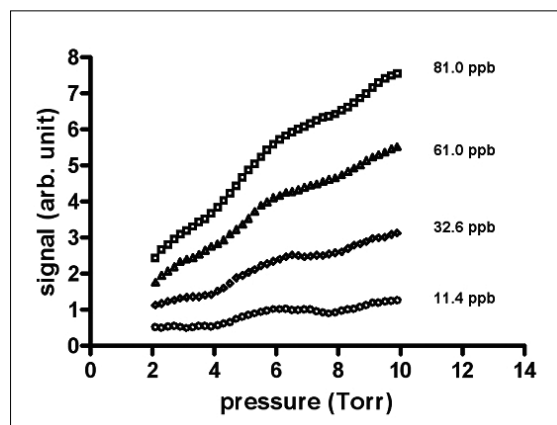


Figure 2 : exemple de courbes brutes du signal en fonction de la pression.

Ce sont à basse pression des droites auxquelles est superposée une sinusoïde. Cette sinusoïde ne reflète que le changement de puissance observée par le détecteur suite à la légère variation de chemin optique lors de la variation de pression dans la cellule, et ne peut être totalement éliminée. On montre que la pente à l'origine de la droite est proportionnelle à la teneur en formaldéhyde dans l'échantillon. Pour déterminer la concentration absolue, il est nécessaire de calibrer cette pente. La figure 3 présente une courbe d'étalonnage de la pente ainsi déterminée en fonction de la concentration injectée, établie en laboratoire à partir d'échantillons calibrés. On retrouve bien une parfaite proportionnalité entre la teneur en formaldéhyde dans l'échantillon et la pente mesurée, avec une dynamique de mesure s'étendant de 1 à 100 ppbv, et qui a été vérifiée en laboratoire jusqu'à 1000 ppbv. Cette proportionnalité nous dispense, quand on mesure un échantillon inconnu, d'établir à nouveau une courbe d'étalonnage complète. Un point unique à une concentration calibrée d'environ 100 ppbv, généré par un système à perméation, permet de déterminer la concentration de l'échantillon. L'incertitude sur les mesures est due principalement à l'incertitude sur le taux de perméation du tube utilisé pour la calibration, d'environ 10 %.

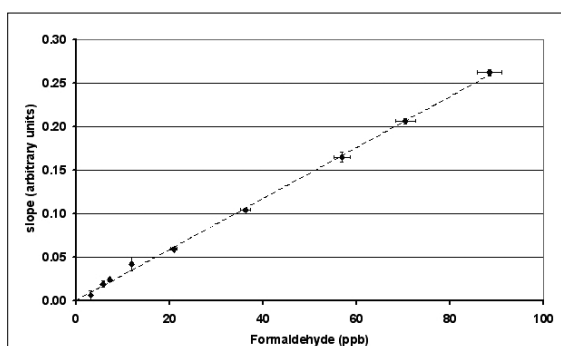


Figure 3 : courbe d'étalonnage de la pente en fonction de la teneur en formaldéhyde.

II - PRELEVEMENT DE L'ECHANTILLON GAZEUX :

L'échantillon d'air ambiant est injecté directement dans la cellule de mesure via une ligne en téflon reliée à une des électrovannes d'injection. Ceci limite bien évidemment la zone autour du spectromètre qui peut être analysée à quelques dizaines de mètres, et induit un effet décalage temporel entre le « prélèvement » à l'extrémité libre du tuyau et la mesure proprement dite, d'autant plus grand que le tuyau est long. De plus, plus la ligne de prélèvement est longue, on peut se poser la question de l'évolution physicochimique du mélange sondé dans la ligne de prélèvement.

Quand il n'est pas possible d'amener le spectromètre sur site, un autre mode opératoire peut être employé. On prélève d'abord un échantillon d'air pendant 2 minutes dans des sacs en Tedlar de 10 litres grâce à une pompe à membrane, et l'analyse est effectuée ultérieurement. Pour éviter toute réaction photochimique, les sacs Tedlar sont conservés à l'abri de la lumière dans des sacs en polypropylène noir entre le moment du prélèvement et l'analyse. Des essais préliminaires en laboratoire sur quelques microenvironnements, par

comparaison des mesures par injection directe ou après prélèvement dans un sac Tedlar, ont montré que la technique de prélèvement et de stockage de l'échantillon ne modifiait pas sa teneur en formaldéhyde, dès lors que l'analyse est faite rapidement après le prélèvement. Nous ne sommes cependant pas à l'abri d'une évolution de l'échantillon (réactivité chimique due à la composition de l'échantillon ou aux paramètres physiques de transport et de stockage, adsorption sur les parois du sac, voire transfert à travers la paroi, de l'intérieur vers l'extérieur ou de l'extérieur vers l'intérieur), et il est souhaitable, voire nécessaire, de mesurer plusieurs fois chaque échantillon pendant une période pouvant s'étendre sur quelques jours pour vérifier l'évolution dans le sac de prélèvement, et pour pouvoir au besoin extrapoler au temps zéro du prélèvement la valeur mesurée.

III - MESURE DE FORMALDEHYDE DANS DES BIBLIOTHEQUES UNIVERSITAIRES :

Une campagne de mesure a été effectuée en juillet 2005 visant à déterminer les concentrations en formaldéhyde dans 10 bibliothèques universitaires à Strasbourg, situées dans le centre ou la proche périphérie de la ville. A cause de la difficulté d'accès de certaines bibliothèques, nous avons choisi d'installer le spectromètre dans les locaux du Centre de Géochimie de la Surface (CGS) et de prélever dans des sacs Tedlar les échantillons d'air des bibliothèques. Cette procédure nous évite tout problème lié à la maintenance et au déplacement d'un appareil encore lourd et encombrant, ce qui exclue l'utilisation par exemple des escaliers, et des ascenseurs, couloirs et portes parfois trop étroits. De plus, ceci nous évite également de devoir vérifier l'alignement optique, critique comme pour toute mesure spectroscopique, et de le réajuster si nécessaire, opération qui peut demander jusqu'à une heure. Enfin, le système de calibration par perméation nécessite une régulation de température en permanence qui ne serait pas assurée lors des déplacements, ce qui impliquerait un temps mort de une heure au minimum avant de revenir dans des conditions suffisantes pour des mesures précises. Ce temps minimum d'installation est déraisonnable par rapport au temps de la mesure proprement dite, de l'ordre de la minute, et le déplacement de l'instrument sur site n'est envisageable que pour des mesures en continu, et non pour une mesure ponctuelle.

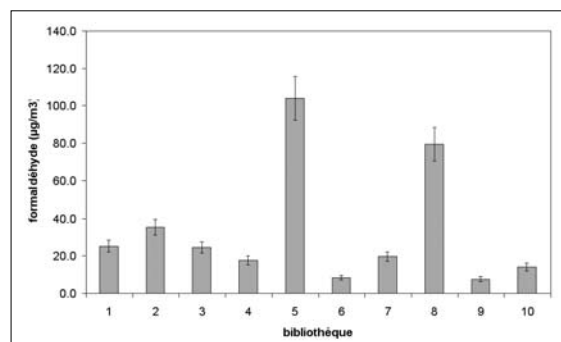


Figure 4 : concentrations de formaldéhyde mesurées dans 10 bibliothèques universitaires de Strasbourg.

Les échantillons contenus dans les sacs Tedlar ont été analysés au laboratoire moins d'une heure après prélèvement. Le CGS a effectué en parallèle des mesures de formaldéhyde, ainsi que d'acétaldéhyde et d'hexanal, par piégeage sur cartouches pendant 1 à 2 heures, et analyse par UV-HPLC, de manière à comparer les résultats par les deux techniques. Comme expliqué ci-dessus, certains échantillons ont été analysés plusieurs fois à 24 heures d'intervalle de manière à vérifier leur évolution dans le sac de prélèvement. Dans trois cas, aucune évolution n'a été observée. Dans deux autres cas, une évolution est clairement visible, dans le sens d'une augmentation du niveau de formaldéhyde dans un sac, alors que dans l'autre sac il s'agit d'une diminution. Il nous est impossible pour l'instant d'expliquer clairement cette évolution à l'échelle de la journée, et nous ne pouvons exclure une évolution chimique du mélange, un problème d'adsorption ou de transfert à la paroi du sac, ou une erreur de manipulation, lors du stockage par exemple. Cependant, cette évolution étant lente, et la première des analyses étant effectuée entre 10 et 60 minutes après le prélèvement, nous considérons que le résultat de la première mesure correspond bien à la teneur initiale dans l'échantillon.

Les concentrations mesurées par les deux techniques sont en excellent accord, ce qui a validé notre technique de mesure et notre instrument. Ces concentrations varient de 7.6 à 104.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (figure 4). Cependant, les deux valeurs les plus élevées, dans les bibliothèques n° 8 et 5, de 79.4 et 104.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ respectivement, sont notablement différentes des huit autres valeurs mesurées, qui présentent une moyenne de 19.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et un écart type de 9.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans la bibliothèque n° 5, une teneur en formaldéhyde aussi anormalement élevée que 104 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, donc dangereuse d'après les critères de l'OMS, avait déjà été mesurée par le CGS lors d'une précédente campagne de mesure avec des tubes passifs, et liée à un problème de ventilation, toujours pas résolu en juillet 2005. La valeur de 79.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ observée dans la bibliothèque n° 8 est par contre bien différente de la valeur mesurée précédemment par le CGS de 31 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, et ne peut pas pour l'instant être expliquée. Ceci pose bien évidemment le problème de la localisation des sources de formaldéhyde dans cette bibliothèque, qui pourrait être étudiée par des analyses répétées, non pas en continu, mais à intervalles réguliers sur une longue période, en relation avec un historique d'occupation et d'activité à l'intérieur de la bibliothèque.

Nos résultats sont cependant assez similaires avec les résultats obtenus par FANTUZZI et al. en 1996 (FANTUZZI, AGGAZZOTTI et al., 1996), qui ont mesuré dans dix bibliothèques de Modène (Italie) des niveaux de formaldéhyde entre 1.7 et 67.8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, avec une moyenne de $32.7 \pm 23.9 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ainsi que par les études citées dans cet article, même si les valeurs mesurées par FANTUZZI et al. sont parfois beaucoup plus faibles que ce qu'on pourrait attendre. En effet, dans six autres bibliothèques les niveaux de formaldéhyde étaient en dessous de leur minimum détectable de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, c'est-à-dire à des niveaux rarement atteints même en atmosphère libre non polluée. Néanmoins, les valeurs mesurées dans notre étude sont tout à fait comparables aux valeurs mesurées dans d'autres

environnements comme les écoles ou les habitations (CLARISSE, LAURENT et al., 2003; OQAI, 2004; ASPA, 2005).

CONCLUSION

Cette campagne de mesure a permis de valider notre instrument mobile, et de mettre en évidence ses possibilités ainsi que ses limites. La mesure de formaldéhyde avec notre spectromètre peut être effectuée après un prélèvement de 2 minutes dans un sac Tedlar avec une sensibilité et une précision meilleures que le ppbv, comparables donc avec la technique de prélèvement sur cartouches ou sur diffuseur passif et analyse par UV-HPLC, et permet donc de se placer en accord avec les directives de l'OMS concernant l'exposition individuelle. Cependant, de par la sélectivité intrinsèque de la méthode de mesure, notre instrument ne permet la mesure que d'un seul composé à la fois, et le recours à des méthodes plus générales est donc toujours nécessaire dès qu'il s'agit de mesurer plusieurs polluants simultanément. Néanmoins, notre technique est particulièrement adaptée s'il s'agit de mesurer une seule espèce, et notre mode opératoire, prélèvement puis analyse, permet d'envisager des campagnes de mesure à grande échelle, en prélevant un grand nombre d'échantillons. Les applications en sont aussi bien en air intérieur, liées à l'exposition des personnes au formaldéhyde, qu'en air extérieur, où des mesures cartographiques peuvent être réalisées si les prélèvements sont faits de manière quasi simultanée, de manière par exemple à alimenter les modèles physico-chimiques de dispersion des polluants dans l'atmosphère. L'extension de notre technique de mesure à d'autres polluants, tel le butadiène ou l'acétaldéhyde, est également prévue.

REMERCIEMENTS

Ce travail a bénéficié du soutien du Programme de Recherche Interorganisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale (PRIMEQUAL 2) du Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement. Nous remercions le Centre de Géochimie de la Surface, UMR CNRS 7517 de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, pour sa participation à ce travail, la mise à disposition de ses locaux et l'assistance technique, et les responsables des bibliothèques universitaires strasbourgeoises pour leur aimable coopération. Le Centre d'Etudes et de Recherche Lasers et Applications (CERLA), FR CNRS 2416, est soutenu par le Ministère de l'Education Nationale, de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, par la Région Nord-Pas de Calais, et par le Fonds Européen de Développement Régional.

BIBLIOGRAPHIE :

ASPA (2005), *Campagne de mesure du formaldéhyde dans les établissements scolaires et d'accueil de petite enfance de la ville de Strasbourg : bilan des niveaux mesurés*, ASPA. 05061301-I-D

ATSDR (1999), Toxicological profile for formaldehyde, <http://atsdr1.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp111.html>. Accédé le Oct. 10, 2005

- 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". *Environ. Res.* 92, p. 245-253.
- DUSANTER, S. (2002), *Applications des diodes laser accordables à deux problématiques: (i) la métrologie de polluants, (ii) la cinétique de réactions élémentaires*, Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.
- DUSANTER, S., HANOUNE, B., LEMOINE, B. AND DEVOLDER, P. (2002), "Absorption infrarouge par diodes laser accordables. Application à la mesure de polluants atmosphériques non réglementés", *Air Pur* 63, p. 17-20.
- DUSANTER, S., LEMOINE, B., HANOUNE, B. AND DEVOLDER, P. (2002), "Variable pressure infrared diode laser spectroscopy: a new method for trace-gas monitoring", *Applied Optics* 41(24), p. 5142-5147.
- FANTUZZI, G., AGGAZZOTTI, G., RIGHI, E., CAVAZZUTI, L., PREDIERI, G., FRANCESCHELLI, A. (1996), "Indoor air quality in the university libraries of Modena", *Sci. Tot. Envir.* 193, p. 49-56.
- HANOUNE, B., LEBRIS, T., B., L. AND NOLLET, V. (2005), "Development of a variable pressure infrared diode laser spectrometer for real time in situ formaldehyde monitoring at the ppb level", *Atmos. Envir.*, soumis.
- IARC (2004), *Overall evaluation of carcinogenicity to humans, formaldehyde [50-00-0]*. Lyon, France, International Agency for Research on Cancer.
- KRZYZANOWSKY, M., QUACKENBOSS, J. J. AND LEBOWITZ, M. D. (1990), "Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure", *Environ. Res.* 52, p. 117-125.
- OQAI (2002). *Rapport exécutif: de la phase préparatoire aux premiers résultats de l'étude pilote. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.*
- OQAI (2004), *Campagne nationale logements et veille documentaire en France et à l'étranger. Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur.*
- RIGHI, E., AGGAZZOTTI, G., FANTUZZI, G., CICCARESE, V. AND PREDIERI, G. (2002), "Air quality and well-being perception in subjects attending university libraries in Modena (Italy)", *Sci. Tot. Envir.* 286, p. 41-50.
- SHERMAN, M. H. AND HODGSON, A. T. (2004), "Formaldehyde as a basis for residential ventilation rates", *Indoor Air* 14(1), p. 2.
- WHO (2000), "Air quality guidelines for Europe ; second edition. WHO regional publications". *European series ; No. 91.*
- ZHANG, J., HE, Q. AND LIOY, P. J. (1994), "Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments". *Environ. Sci. Technol.* ,28, p. 146-152.

