N°Ordre : 41452







THÈSE DE DOCTORAT EN CHIMIE

Spécialité : Optique et Lasers, Physicochimie, Atmosphère

Présentée par

Monsieur Guillaume POULHET

DOCTORAT DÉLIVRÉ CONJOINTEMENT PAR MINES DOUAI ET L'UNIVERSITÉ DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Titre de la thèse :

DÉVELOPPEMENT ET APPLICATIONS DE CAPTEURS PASSIFS POUR LA MESURE IN-SITU DES ÉMISSIONS DE COMPOSÉS **ORGANIQUES VOLATILS DANS LES ENVIRONNEMENTS INTÉRIEURS**

Soutenue publiquement le 01/07/2014 devant le jury composé de :

M. Denis PETITPREZ M. Stéphane LE CALVÉ M. Christophe PIJOLAT M. Sébastien DUSANTER Maitre Assistant, Mines Douai M. Pascal KALUZNY M. Patrice CODDEVILLE Professeur, Mines Douai

Professeur, Univ. Lille I CR CNRS, ICPEES, Univ. Stracbourg Professeur, Mines Saint-Étienne Directeur TERA ENVIRONNEMENT

Président Rapporteur Rapporteur Examinateur Examinateur Directeur de thèse

Laboratoires d'accueil :

Département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement (SAGE) de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Douai

Ecole Doctorale SMRE 104 (Lille I, Artois, ULCO, Chimie Lille)

Remerciements

Merci tout d'abord à tous ceux qui ont rendu possible et suivi ce travail au cours de ces trois années de doctorat :

M. Pascal Kaluzny et l'entreprise Tera Environnement pour le financement de ce travail, ainsi que M. Patrice Coddeville et M. Sébastien Dusanter pour avoir dirigé et encadré mes travaux.

Les entreprises Ethera et Norpac, respectivement, pour leur participation à la conception du PFS-Fluoral-P et pour la mise à disposition de logements pour les campagnes de mesures.

AIR PACA, ATMO Picardie, Air Pays de la Loire, LIG'AIR, LIMAIR, ATMO FRANCHE-COMTE pour leur aide lors des campagnes de mesures dans les établissements scolaires.

Merci aux membres du Jury :

M. Stéphane Le Calvé et M. Christophe Pijolat, rapporteurs de thèse, et à M. Denis Petitprez, président du jury, qui ont accepté d'évaluer ce travail de thèse.

Merci à l'équipe du département Sciences de l'Atmosphère et Génie de l'Environnement, et plus particulièrement :

A Sabine Crunaire, Vincent Gaudion et Cécilia Merlen pour leur aide lors des campagnes de mesures ;

A Laurence Depelchin, Thierry Leonardis et Isabelle Fronval pour leur aide, leurs conseils et leur précieuse contribution à la partie analytique ce travail ;

Aux doctorants ayant soutenus avant moi ou qui soutiendront bientôt : Aude, Florent, Frédéric, Habib, Hichem, Kévin, Malak, Marie, Marius, Mokhtar, Nadine, Noureddine, Saliou, Shouwen, Siva, Stéphanie, Thérèse, Dinh Trin, Tristan, Vincent, Warda et Zaher, et à qui je souhaite bon courage et bonne continuation pour la suite ;

Merci à ma compagne, mes amis, ma famille et à tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant ces trois années.

	4
I La qualite de l'air interieur	1
I-1-Diversite des polluants	1
I-2-Les Composes Organiques Volatils (COV)	11 د
I-3-Impact sanitaire des cov	2۲ د
I-4-Determinants des teneurs en COV en air interieur	2 כ
1-4-1-Contribution des sources intérioures d'émission	ے۲ د
I-4-2-Contribution de la réactivité chimique	ے۲ د
I-5-Stratégies de régulation des COV en air intérieur	ے2 2
I-5-1-Mise en place de décrets relatifs à la surveillance de la OAI	2 2
I-5-2-Le Grenelle de l'Environnement	<u>ء</u> 2
I-5-3-Étiquetage des émissions des matériaux de construction	
I-5-4-Labels de qualité des matériaux de construction et d'ameublement	
Il Techniques d'analyse des COV en air intérieur	3
II-1-Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des COV en air ambiant	
II-1-1-Les analyseurs automatiques de type chromatographique	
II-1-2-Les prélèvements sur canisters	3
II-1-3-Échantillonnage par prélèvement actif sur cartouches	4
II-1-4-Échantillonnage par prélèvement passif sur cartouches	4
II-1-5-Comparaison des différents outils disponibles	4
II-2-Méthodes de mesure des émissions en COV des matériaux	4
II-2-1-Méthodes normalisées	4
II-2-1-1-La chambre d'essai d'émission	4
II-2-1-2-La cellule d'émission FLEC	4
II-2-2-Méthodes de mesure alternatives des taux d'émission	4
II-2-2-1-Le couplage FLEC-SPME	4
II-2-2-Passive Flux Sampler (PFS)	5
II-2-2-3-Emission Cell for Simultaneous Multi-Sampling (ECSMS)	5
II-2-2-4-Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS)	5
II-2-3-Comparaison des différents outils disponibles	5
III Présentation du travail de thèse	6
I-Objectifs	6
II-Méthodologie appliquée	6
III-Originalité de ce travail	6

SOMMAIRE

hapitre 2 : Qualification de deux PFS pour la mes nissions en formaldéhyde et en acétaldéhyde des maté onstruction et d'ameublement	sure des ériaux de 66
I Théorie des mesures PFS	66
Il Méthodologie d'étalonnage	71
III Qualification du PFS-DNPH	74
III-1-Description de l'échantillonneur	
III-2-Qualification du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en formaldéh	vde 75
III-2-1-Rappel sur les travaux antérieurs à cette thèse	
III-2-2-Qualification supplémentaire réalisée dans le cadre de cette thè	se
III-2-2-1-Vérification de la linéarité du PFS dans la gamme LD - 2	$0 \mu g/m^2/h76$
III-2-2-2-Évaluation de l'étanchéité du PFS	
III-2-2-3-Étude de l'influence de la température ambiante sur la	réponse du
PFS	
III-3-Qualification du PES-DNPH pour la mesure des émissions en acétaldéhy	/de 81
III-3-1-Caractérisation du matériau retenu pour l'étalonnage	
III-3-2-Étalonnage du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en acéta	ldéhvde 83
III-3-3-Évaluation de la limite de détection	
III-3-4-Impact de facteurs d'influence sur la mesure	
III-4-Conclusion	88
IV Développement et qualification d'un PFS colorimétriqu mesure des émissions en formaldéhyde	e pour la 88
IV-2 Étalonnago du DES	
IV-2-Liaionnage uu FTS	<u>و</u> ع. /۵
IV-3-1-Évaluation de la rénétabilité	-و9 /۵
IV-3-2-Évaluation de la limite de détection	-ر ۵۳
IV-3-3-Étanchéité du PES-Eluoral-P	ی ۹۴
IV-4-Étude des facteurs d'influence sur la mesure PFS	97
\mathbf{T}	
IV-4-1-Durée d'exposition	م: م
IV-4-1-Durée d'exposition	97 97
IV-4-1-Durée d'exposition IV-4-2-Température ambiante IV-4-2-Matériau employé pour construire le PES	

I Méthodologie retenue pour un diagnostic des d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde	sources 103
I-1-Identification des émetteurs potentiels et métrage des surfaces	104
I-2-Mesure du taux de renouvellement de l'air	
I-3-Mesure des concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde	105
I-4-Mesure des taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde	105
I-5-Évaluation de la représentativité des mesures PFS	106
I-6-Contribution des sources d'émission identifiées à l'émission totale	

Il Étude de diagnostic de sources d'émission dans des neufs	s logements 108
II-1-Description des sites	
II-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvelle	ement de l'air et
des concentrations en composes carbonyles	
II-3-Mesures des emissions en formaldenyde et acetaldenyde	
II-4-Conclusion	
III Etude de diagnostic de sources d'emission	dans des
établissements accueillant des enfants	132
III-1-Description des sites	
III-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvelle	ement de l'air et
	cificilit de l'un et
des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde	
des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde III-3-Mesures des émissions en formaldéhyde	
des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde III-3-Mesures des émissions en formaldéhyde III-4-Mesures des émissions en acétaldéhyde	

IV Comparaison *in-situ* des préleveurs PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P 156

IV-1-Répétabilité des mesures in-situ	158
IV-2-Comparaison des mesures des 2 PFS	159
IV-3-Comparaison des diagnostics de sources d'émission réalisés avec les 2 PFS	161
V Comparaison des émissions mesurées et calculées	162
V-1-Émission en formaldéhyde (PFS-DNPH)	162
V-2-Émission en acétaldéhyde (PFS-DNPH)	167
V-3-Évaluation de scénarios d'amélioration de la QAI	169
VI Conclusion	171

I Description des PFS et méthodologie d'étalonnage	
I-1-Description des PFS	
I-1-1-PFS axial	
I-1-2-PFS radial	
I-1-3-Cartouche d'adsorbant	
I-2-Matériaux retenus pour l'étalonnage des PFS	
I-2-1-Choix des matériaux	
I-2-2-Caractéristiques des émissions du PMP dopé	
I-2-3-Conclusions	
I-3-Méthodologie appliquée pour la qualification des PFS-Carbograph 4	
II Qualification des PFS	
II-1-PFS axial	
II-1-1-Courbes d'étalonnage	
II-1-2-Limites de détection	
II-1-3-Évaluation de l'étanchéité du PFS	
II-2-Préleveur radial	
II-2-1-Courbes d'étalonnage	
II-2-2-Limites de détection	
II-2-3-Évaluation de l'étanchéité du PFS	
II-3-Interprétation des coefficients d'étalonnage des PFS axial et radial	200
II-4-Conclusions	202
III Déploiement sur site du PFS-Carbograph 4 radial	202
III-1-Description du site	202
III-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvelleme	ent de l'air et
des concentrations en hydrocarbures aromatiques	203
III-3-Mesures des taux d'émission en hydrocarbures aromatiques	203
III-4-Comparaison des émissions totales mesurées et calculées	208
IV Conclusion	209
onclusion et perspectives	
	040
lererences bibliographiques	

Annexe 1 : Liste OQAI des COV « très prioritaires »
Annexe 2 : Liste de substances identifiées dans la fumée de cigarette
Annexe 3 : Taux d'émission associés à l'étiquetage des matériaux de construction
Annexe 4 : Comparaison de labels de qualité des matériaux de construction et d'ameublement
Annexe 5 : Théorie du prélèvement par diffusion moléculaire
Annexe 6 : Dépendance de la réponse du PFS-DNPH avec la hauteur de prélèvement
Annexe 7 : Analyse des prélèvements sur cartouches ou filtres DNPH par HPLC-UV
Annexe 8 : Préparation de la solution de 2,4-DNPH méthode de Zhou et al. (1990) 244
Annexe 9 : Exemple de mesure du taux de renouvellement de l'air 245
Annexe 10 : Résultats obtenus lors de la campagne de mesures au sein des logements neufs
Annexe 11 : Analyse des cartouches carbograph 4 par TD-GC/FID-MS 269

Introduction générale

Bien qu'une personne passe en moyenne 70 à 90 % de son temps à l'intérieur de bâtiments, la pollution de l'air dans ces environnements clos est un sujet d'étude récent pour lequel il existe encore de nombreuses incertitudes sur les sources de polluants et leur impact sanitaire. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime qu'environ 7 millions de morts sont à imputer à la pollution atmosphérique en 2012, dont 4,3 millions à la pollution de l'air intérieur (World Health Organization 2014), avec un coût estimé annuellement en France à 19 milliards d'euros par l'Agence Nationale de SEcurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) (ANSES, CSTB et OQAI 2014).

Les atmosphères intérieures, peu étudiées avant les années 80, sont apparues particulièrement riches en Composés Organiques Volatils (COV). En effet, de récentes études (OQAI 2006) ont montré que les concentrations intérieures de nombreux COV sont 2 à 10 fois supérieures à celles mesurées en atmosphère extérieure. Les polluants de l'air intérieur, incluant les COV, forment donc un « cocktail à risques » qu'il est nécessaire de renseigner.

L'abondance et la diversité des COV en intérieur s'expliquent d'une part par l'utilisation croissante de matériaux synthétiques dans la construction et l'ameublement des bâtiments, et d'autre part, par le mode de vie des occupants, incluant le tabagisme et l'utilisation de produits domestiques émissifs. Bien que plusieurs études aient permis de mettre en évidence des liens entre les niveaux de concentration et certaines variables descriptives, telles que le type de construction, l'âge du bâtiment, la position géographique et le taux de renouvellement de l'air (Fellin et *al.* 1994; Godish et *al.* 1996), peu de travaux sont parvenus à établir des relations quantitatives entre ces mêmes teneurs et des émissions intérieures identifiées.

Les sources de COV dans les bâtiments sont multiples. Elles comprennent des matériaux utilisés dans la construction du bâti et de l'ameublement, tels que des panneaux de particules de bois agglomérées, des contre-plaqués, des adhésifs, des peintures et des revêtements de sol, mais également des produits ménagers, des insecticides, des désodorisants, etc. Les émissions produites lors de l'utilisation de certains appareils de chauffage ou de cuisson contribuent également à l'apparition des COV en air intérieur. Les concentrations observées sont donc le résultat d'une somme de contributions d'une grande variété de sources, dont la nature varie selon les environnements intérieurs, et qui sont à ce jour des éléments incomplètement renseignés.

Les émissions des matériaux utilisés dans la construction sont généralement caractérisées en laboratoire au sein de chambres d'essai d'émission en suivant des procédures bien établies (ISO 16000-9 2006, ISO 16000-10 2006). Cependant, les émissions documentées lors de ces tests sont difficilement utilisables dans des études de Qualité de l'Air Intérieur (QAI). En effet, il est difficile d'utiliser ces données afin de réaliser un bilan quantitatif des COV émis dans un environnement intérieur (Liu et *al.* 2006). Ces difficultés sont liées à une diversité importante des matériaux de construction proposés sur le marché,

l'identification des matériaux sur site et l'évolution rapide des émissions avec l'âge du matériau.

La mise en œuvre de mesures *in-situ* des émissions des matériaux de construction et d'ameublement est une approche à privilégier afin d'obtenir des données représentatives des espaces intérieurs. Ces mesures sont également indispensables dans le cadre de la surveillance obligatoire de la QAI dans les Établissements Recevant du Public (ERP), puisqu'un dépassement des valeurs de référence en benzène et en formaldéhyde nécessitera une identification des sources de pollution (Décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14).

La cellule FLEC (Field and Laboratory Emission Cell) a été développée afin de répondre à ce besoin. Cependant, cette cellule est difficile à utiliser sur site car sa mise en œuvre nécessite la génération d'air épuré et des moyens de prélèvements actifs sur cartouches, ce qui limite son utilisation à quelques matériaux au cours d'une étude.

L'échantillonnage passif a été proposé comme une alternative peu coûteuse pour la mesure *in-situ* des émissions, avec l'avantage de pouvoir multiplier les points d'échantillonnage, et ainsi, de réaliser des mesures sur la plupart des matériaux présents dans un bâtiment. De récents travaux (Shinohara et *al.* 2007; Shinohara et *al.* 2008; Shinohara et *al.* 2009; Blondel et *al.* 2010; Yamashita et *al.* 2010) ont montré la faisabilité de ce mode de prélèvement pour quelques espèces (majoritairement le formaldéhyde). Les bases théoriques de la détermination d'un taux d'émission à partir d'un prélèvement passif ont été décrites par Shinohara et *al.* (2007). Par contre, les performances de la plupart des préleveurs décrits dans la littérature scientifique restent peu renseignées et n'ont pas encore fait l'objet d'un programme d'évaluation complet. Bien que peu d'études décrivent l'utilisation de ces préleveurs dans des environnements intérieurs (Shinohara et *al.* 2009; Blondel et *al.* 2011), celles-ci ont permis d'établir un premier bilan quantifié des sources d'émission et de montrer le potentiel du prélèvement passif des émissions pour l'étude de la QAI.

L'objectif de ce travail a été, d'une part, de développer et d'utiliser des préleveurs passifs dans différentes typologies de bâtiments afin de tester le potentiel de ces outils pour la mesure *in-situ* des émissions en COV, et d'autre part, de tester une procédure d'analyse des données d'émission permettant d'évaluer l'impact des matériaux de construction sur la QAI et de chiffrer l'efficacité de stratégies de réduction de la pollution intérieure.

Le premier chapitre de ce manuscrit présente le contexte général de l'étude en développant les points suivants : les COV en air intérieur, leurs impacts sur la santé, la réglementation concernant les émissions des matériaux et la métrologie des COV. Les deuxième, troisième et quatrième chapitres présentent le développement et la validation de préleveurs passifs permettant la mesure *in-situ* des émissions de formaldéhyde, acétaldéhyde, benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrène et 1,2,4-triméthylbenzène, ainsi que leurs performances et leur sensibilité aux changements de conditions de prélèvement (température, durée d'exposition...). Ces trois chapitres présentent également le déploiement des préleveurs au sein de deux catégories d'environnement intérieur : des logements nouvellement construits et des établissements scolaires présentant de fortes concentrations en formaldéhyde. Un modèle simplifié d'équilibre des masses est également utilisé afin d'estimer l'efficacité de stratégies de réduction des concentrations dans ces environnements.

Chapitre 1 : Contexte

La pollution de l'air extérieur a fait l'objet de nombreuses études scientifiques depuis l'apparition des épisodes de smog photochimique au cours du 20^e siècle (Nash 1955; Larson et *al.* 1955). Au contraire, bien qu'une personne passe en moyenne 70 à 90 % de son temps au sein d'espaces confinés (Dumontier et *al.* 1999; Schriver-Mazzuoli 2009; Elichegaray 2008), la pollution de l'air intérieur est un sujet d'étude plus récent pour lequel il existe encore de nombreuses incertitudes liées à la nature et à l'origine des espèces présentes et à leur impact sur la Qualité de l'Air Intérieur (QAI). L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) estime qu'environ 7 millions de morts sont à imputer à la pollution atmosphérique en 2012, dont 4,3 millions à la pollution de l'air intérieur (World Health Organization 2014). L'étude de la QAI est donc primordiale afin d'identifier les aérocontaminants, d'évaluer l'exposition individuelle et les risques sanitaires encourus, et de proposer des stratégies permettant de réduire ces risques.

La première partie de ce chapitre décrit brièvement les différents polluants rencontrés dans l'air intérieur en mettant l'accent sur les Composés Organiques Volatils (COV), les concentrations généralement mesurées et les stratégies de régulation mises en place afin de limiter l'exposition individuelle aux COV. La seconde partie est consacrée à la description des différentes méthodes de mesure des COV, à la fois en termes de concentrations et d'émissions. La dernière partie décrit les objectifs de ce travail de thèse et la méthodologie retenue.

I La qualité de l'air intérieur

I-1-Diversité des polluants

Les lieux de vie, que ce soit des logements ou des Établissements Recevant du Public (ERP) présentent une grande diversité de polluants qui peuvent être classés en trois catégories :

- La pollution physique (particules et radioactivité) : les particules sont constituées de matières liquides ou solides en suspension dans l'air. Ces particules proviennent de l'usure des matériaux d'habitation, tels que les fibres d'amiante ou de laine de verre, d'un apport de l'extérieur lors du renouvellement de l'air, ou des activités humaines à l'intérieur des locaux, telles que le tabagisme, la cuisson des aliments, certains modes de chauffage et l'utilisation de produits d'entretien et de bricolage. Les études portant sur les effets sanitaires des particules soulignent des liens à court et long terme entre les concentrations ambiantes en particules et la survenue ou l'aggravation de pathologies cardio-respiratoires (Englert 2004; Lewtas 2007).

Le composé radioactif le plus abondant dans les bâtiments est le radon, un gaz issu de la désintégration de l'uranium naturellement contenu dans les sols. Ce gaz se retrouve par confinement à de fortes concentrations dans les environnements intérieurs. Le radon est l'un des principaux responsables des cancers du poumon en Amérique du Nord (Field 2011).

- La pollution biologique (moisissures et allergènes): les moisissures sont des champignons microscopiques capables de coloniser différents supports (bois papier, tissus, produits alimentaires, etc.). Ces champignons se développent principalement dans des pièces humides et mal ventilées et libèrent dans l'air une grande quantité de spores : des substances odorantes et potentiellement toxiques (mycotoxines et COV). Un allergène est une substance pouvant déclencher une réaction allergique lorsque celui-ci est en contact avec le système immunitaire. La salive, la peau et les acariens sont des exemples de réservoirs importants d'allergènes en air intérieur.
- La pollution chimique : cette catégorie de pollution est extrêmement complexe car il existe des milliers de polluants chimiques volatils et semi-volatils potentiellement dangereux pour la santé. Nous pouvons notamment citer le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO et NO₂), l'ozone (O₃) et les COV.

Parmi les polluants chimiques, le monoxyde de carbone (CO) est responsable d'un nombre élevé d'intoxications aigües en France. C'est un gaz inodore et incolore qui se forme lors de la combustion incomplète de matières carbonées et qui se fixe sur l'hémoglobine à la place de l'oxygène, empêchant le transport de ce dernier dans l'organisme. D'après le ministère des affaires sociales et de la santé (http://www.sante.gouv.fr/intoxications-au-co-circonstances-de-survenue.html), les accidents sont généralement dus à la mauvaise utilisation ou la vétusté d'appareils de combustion. Une liste non exhaustive de sources de CO inclue les chaudières, les chauffe-eaux, les poêles, les chauffages mobiles d'appoint, les cuisinières, les moteurs automobiles dans les garages et les groupes électrogènes.

Les oxydes d'azote regroupent le NO et le NO₂. Le NO est produit par l'oxydation de l'azote atmosphérique lors d'une combustion à haute température et peut provenir d'activités industrielles, de la combustion des moteurs automobiles, d'appareils de combustion fonctionnant au gaz, au bois, ou à l'essence, ou encore de la fumée de tabac. Le NO₂ provient principalement de la titration de NO par l'ozone et par les radicaux péroxyles, et dans une moindre mesure par le dioxygène de l'air. Le NO présent dans l'air inspiré peut se dissoudre dans le sang où il limite l'oxygénation des organes (INRS 2006). Le NO₂ pénètre dans les voies respiratoires profondes où il fragilise la muqueuse pulmonaire face aux agressions infectieuses (INRS 2006).

L'ozone est un agent oxydant très réactif dont les concentrations en atmosphère extérieure font l'objet d'une directive européenne définie par un seuil de protection sur la santé à 120 μ g/m³, et des seuils d'information du public à 180 μ g/m³ et d'alerte à 240 μ g/m³ en moyenne horaire (Directive n°2002/3/CE, Union Européenne 2002). En effet, l'ozone provoque une hyper sensibilité bronchique chez les personnes sensibles et une inflammation des tissus respiratoires. Dans un environnement intérieur, la concentration d'ozone dépend essentiellement de la concentration extérieure et du taux de renouvellement de l'air de la pièce, mais aussi de processus physiques de dépôt à la surface des matériaux et des teneurs en

COV gazeux insaturés qui consomment l'ozone par réaction chimique. Les concentrations d'ozone en air intérieur sont donc généralement inférieures à celles mesurées à l'extérieur.

Les COV sont des polluants chimiques ubiquitaires en air intérieur (Peder Wolkoff et *al.* 2010). Leur présence est due à un apport extérieur lors du renouvellement de l'air, aux émissions des produits de construction et d'ameublement, aux activités humaines, mais également à des processus biologiques associés à la végétation, aux animaux, etc. Contrairement aux polluants précédemment cités, l'impact des COV sur la santé est difficile à quantifier compte tenu du grand nombre de composés rencontrés (quelques centaines à plusieurs milliers), de la variabilité des concentrations observées et des synergies existantes lors de l'exposition à plusieurs COV. Ces composés nécessitent donc d'être étudiés plus en détail afin d'évaluer l'impact sanitaire résultant de l'exposition individuelle en air intérieur.

I-2-Les Composés Organiques Volatils (COV)

Dans le cadre de l'air extérieur, le terme COV regroupe l'ensemble des composés chimiques correspondants aux définitions suivantes (article 2 de la directive 1999/13/CE du Conseil européen du 11 mars 1999) :

- « Tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques »,
- « Tout composé organique ayant une pression de vapeur 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 le cadre de l'air intérieur, le terme COV Totaux (COVT) est communément utilisé lors de tests d'émission de matériaux. Les COVT représentent l'ensemble des composés organiques volatils définis ci-dessus, collectés sur un adsorbant Tenax TA, désorbés thermiquement, élués sur une colonne non polaire en chromatographie gazeuse, et dont les pics sont situés entre ceux du n-hexane (n-C₆) et du n-hexadécane (n-C₁₆) sur le chromatogramme. Les COVT sont quantifiés en équivalents toluène.

Le terme COV en air intérieur est parfois plus restrictif et ne fait référence qu'aux composés $C_6 - C_{16}$. Dans ce cas, les termes COTV (Composés Organiques Très Volatils) et COSV (Composés Organiques Semi-Volatils) sont respectivement utilisés pour définir les composés élués avant le n-hexane et ceux élués après le n-hexadécane. Dans ce manuscrit, les définitions données par l'Union Européenne pour définir le terme COV inclut les COTV et les COSV.

Comme le montre le tableau I-1, les COV présents dans l'air intérieur sont issus de différentes familles chimiques et présentent une large gamme de volatilités avec une gamme de pression de vapeur saturante à 20°C de 0,1 à 490 kPa. Les COV les plus fréquemment observés et les plus abondants en air intérieur sont généralement issus de huit familles: les

alcanes, les alcènes, les aromatiques, les composés halogénés, les terpènes, les composés carbonylés, les alcools et les esters (Kostiainen 1995).

Plusieurs études ont été réalisées afin d'établir un état des lieux de la pollution en France dans les environnements intérieurs. Une liste non exhaustive est donnée dans le tableau I-2 et les études les plus pertinentes sont brièvement décrites ci-dessous en adoptant la chronologie suivante : études nationales françaises, études régionales françaises et études internationales.

COV	Famille chimique	Type de COV	Numéro CAS	Formule brute	Pression de vapeur saturante à 20°C (kPa)
Trichloroéthylène	Alcène et organochloré	COV	79-01-6	C ₂ HCl ₃	7,8
Tétrachloroéthylène	Alcène et organochloré	COV	127-18-4	C_2Cl_4	1,9
Acroléine	Alcène et aldéhyde	COTV	107-02-8	C_3H_4O	29,0
Benzène	Hydrocarbures aromatiques	COV	71-43-2	C ₆ H ₆	10,0
Toluène	Hydrocarbures aromatiques	COV	108-88-3	C_7H_8	29,0
Éthylbenzène	Hydrocarbures aromatiques	COV	100-41-4	C ₈ H ₁₀	1,0
Styrène	Hydrocarbures aromatiques	COV	100-42-5	C_8H_8	0,7
1,4-dichlorobenzène	Hydrocarbures aromatiques	COV	106-46-7	$C_6H_4Cl_2$	0,17
Bromoforme	Organobromé	COV	75-25-2	CHBr ₃	0,7
Chloroforme	Organochloré	COTV	67-66-3	CHCl ₃	21,2
Chlorométhane	Organochloré	COTV	74-87-3	CH ₃ Cl	489,6
Acétaldéhyde	Aldéhyde	COTV	75-07-0	C_2H_4O	101,0
Formaldéhyde	Aldéhyde	COTV	50-00-0	CH ₂ O	0,17
Furfural	Aldéhyde hétérocyclique	COV	98-01-1	$C_5H_4O_2$	0,14
Ethanol	Alcool	COV	64-17-5	C ₂ H ₆ O	5,8

Tableau I-1 : Exemples de COV présents dans les environnements intérieurs (source : OQAI)

Étude	Échelle	Environnement	Echant.	Paramètres mesurés
Nagda et <i>al</i> . (1992)	Internationale	Cabines d'avion	92	CO, CO ₂ , O ₃ , nicotine, PM, bactéries
Sakai et al. (2004)	Internationale (2 pays)	Logements	64	HCHO, NO ₂ et 6 COVs chlorés
Expolis (1996 - 1998)	Européenne (6 pays)	Logements, travail, extérieur	500	33 COVs, CO, PM 2,5
AIRALLERG (Gehring et <i>al.</i> 2006; Giovannangelo et <i>al.</i> 2007)	Européenne (3 pays)	Logements	360	6 biocontaminants, nicotine
Étude AIRMEX (2003 - 2008)	Européenne (9 pays)	Bât. publics, écoles, crèches, logements	182	9 COV, CO et NO ₂
Building Assessment Survey and Evaluation (BASE) (1994 - 1998)	Nationale (USA)	Immeubles de bureau	100	25 COV, PM 2,5, PM 10, radon, bioaérosols, CO, CO ₂
National Survey of Lead and Allergens in Housing (NSLAH) (1998 - 1999)	Nationale (USA)	Logements	831	allergènes, endotoxines, plomb
Dampness in Building and Health II (2000 - 2002)	Nationale (Suède)	Logements	390	6 phtalates, 25 COVs
National Environmental Health Survey of Child Care Centers (NEHSCCC) (2001)	Nationale (USA)	Crèches	168	14 pesticides
Relationship Between Indoor, Outdoor and Personal Air (RIOPA) (2001 - 2008)	Nationale (USA)	Logements	300	26 COVs, PM 2,5
VESTA (1998 - 2000)	Nationale (France)	Logements	110	HCHO, acétaldéhyde, PM 2,5, NO _x , acariens
Sentinelles de l'air (APPA 2001 - 2002)	Nationale (France)	Logements	120	NO _x , BTEX, CO
Campagne nationale dans les logements (2003 - 2005) (OQAI 2006)	Nationale (France)	Logements	567	20 COV, CO et CO ₂ , PM10 et PM 2,5, allergènes, radioactivité
Campagne nationale dans les écoles et crèches 2009 - 2011 (Michelot et <i>al.</i> 2011; MEDDTL 2012)	Nationale (France)	Écoles et crèches	310	Benzène, HCHO, confinement
Campagne nationale dans les bureaux (OQAI 2011 - 2015)	Nationale (France)	Bureaux	500	20 COV, PM 10 et PM 2,5, fibres minérales et d'amiante, endotoxines, allergènes, radioactivité
Campagne nationale dans les écoles (OQAI 2011 - 2015)	Nationale (France)	Écoles et crèches	300	COVs, CO ₂ , PM 10 et PM 2,5, allergènes
Li et <i>al.</i> (2001)	Régionale (Hong-Kong)	Centres commerciaux	9	CO ₂ , CO, COVT, HCHO, PM10, bactéries
Boston Exposure Assessment in Microenvironments (BEAM) (2003 - 2004)	Regionale (Boston, USA)	Magasins, restaurants	160	16 COVs
Gilbert et <i>al</i> . (2005)	Régionale (Canada)	Logements	59	HCHO, acétaldéhyde, acroléine
EXBE (1999 - 2003)	Régionale (Rouen)	Logements et crèches	20	Benzène
Habit'Air Nord-Pas-de-Calais (2003 - 2006)	Régionale (Nord)	Logements	60	38 COVs, CO, CO ₂ , PM 10, PM 2,5, fibres minérales, allergènes
BIOCOV (2004 - 2005)	Régionale (Lille)	Logements	74	BTEX, COVT

Tableau I-2 : Liste non exhaustive d'études portant sur la QAI

L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a réalisé la campagne nationale logements du 1^{er} octobre 2003 au 21 décembre 2005 au sein de 567 résidences réparties dans 74 communes, 50 départements et 19 régions de la France métropolitaine. Les objectifs étaient de mettre en place un état de la pollution de l'air à l'intérieur des logements français, d'établir un premier bilan des déterminants et de donner des orientations pour l'amélioration de la qualité de l'air intérieur dans les logements (OQAI 2006).

Chaque logement a fait l'objet d'une semaine d'enquête. Les différents paramètres (Tableau I-2) ont été mesurés à l'intérieur des logements, dans les garages attenants (COV hors aldéhydes) et à l'extérieur (CO, COV et aldéhydes). Les concentrations mesurées pour quelques COV sont présentées dans le tableau I-3 (OQAI 2006).

Cette étude a permis de mettre en évidence une spécificité de l'air intérieur des logements par rapport à l'air extérieur, marquée par des niveaux de concentrations plus élevés à l'intérieur et par la présence de trois substances non observées dans l'air extérieur : le 2butoxyéthanol, le 1-méthoxy-2-propanol et le 1-méthoxy-2-propylacétate. Sur les 13 COV listés dans le tableau I-3, les plus abondants sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le toluène et les m,p-xylènes.

Le ratio de la concentration intérieure d'un COV par rapport à sa concentration extérieure, noté I/E, est un bon indicateur de la présence de sources d'émission dans les environnements intérieurs et ce ratio est généralement utilisé dans les études de QAI (Baez et *al.* 2003; Ilgen et *al.* 2001; K. Koponen et *al.* 2001; Liu et *al.* 2006). Les ratios I/E reportés dans le tableau I-3 indiquent que les logements français présentent des concentrations en COV supérieures à celles observées à l'extérieur pour les différentes familles de COV listés. Un constat similaire peut être effectué pour d'autres familles chimiques telles que les alcanes, les alcènes et les composés chlorés. La présence des COV dans l'habitat français ne peut donc pas uniquement s'expliquer par un apport de l'air extérieur et implique des sources d'émission intérieures, mettant en cause les matériaux utilisés pour la construction, l'ameublement et la décoration, mais aussi le comportement des occupants puisque le tabagisme (Charles et *al.* 2008), l'utilisation de certains produits tells que les parfums d'ambiance ou les produits d'entretien ménagers (Nazaroff et *al.* 2004) sont également des sources de COV.

Par exemple, le tableau I-3 montre que la présence de formaldéhyde et d'acétaldéhyde est principalement due à des sources d'émission intérieures puisque les concentrations intérieures sont environ 8 à 30 fois supérieures à celles observées en extérieur. Par contre, une valeur de I/E proche de 1 pour le tétrachloroéthylène indique que la présence de cette espèce en intérieur est principalement due à un apport de l'extérieur.

Suite à cette étude, l'OQAI a classé les polluants de l'air intérieur des logements en fonction de leur toxicité, des concentrations mesurées et de leur fréquence d'apparition. Un indice de hiérarchisation (IH) a été calculé à partir de 3 critères : le potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), le potentiel de risque chronique (IC noté sur 10) et la fréquence d'apparition au sein des bâtiments (IF noté sur 5). Cette hiérarchisation a permis d'établir une liste de 15

composés classés « hautement prioritaires » (IH \geq 15) présentés dans le tableau I-4 et une liste de 44 composés classés « très prioritaires » (10 \leq IH < 15) présentés dans l'annexe 1.

La campagne pilote de surveillance de la QAI dans les écoles et crèches (Michelot et *al.* 2011; MEDDTL 2012) a été lancée en septembre 2009 afin de mettre en place les modalités de la surveillance de la QAI actée dans le Grenelle de l'environnement (Section I-5). Cette campagne a été réalisée au sein de 310 établissements répartis dans la France métropolitaine. Tableau I-3 : Concentrations de 13 COV mesurées dans l'habitat français (liste non exhaustive)(OQAI 2006). I/E : rapport des concentrations médianes intérieure/extérieure.

COV	Famille chimique	Médiane (μg/m ³) [10 ^e - 90 ^e percentile] (n= 541)	Ratio I/E
Formaldéhyde	Aldéhyde	19,5 [9,3 - 39,9]	10,3
Hexaldéhyde	Aldéhyde	13,6 [5,9 - 35,6]	27,2
Toluène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	12,2 [4,5 - 46,9]	3,5
Acétaldéhyde	Aldéhyde	11,6 [5,3 - 24,3]	8,9
m/p-xylène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	5,6 [2,3 - 22,0]	2,3
1,4-dichlorobenzène	Hydrocarbure aromatique monocyclique chloré	4,2 [1,0 - 68,5]	2,3
1,2,4-triméthylbenzène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	4,1 [1,7 - 13,7]	2,9
Éthylbenzène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	2,3 [1,0 - 7,5]	2,3
o-xylène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	2,3 [1,0 - 8,1]	2,1
Benzène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	2,1 [< LD (0,4) - 5,7]	1,9
2-butoxyéthanol	Éther de glycol	1,6 [< LD (0,4) - 5,5]	4
Tétrachloroéthylène	Alcène halogéné	1,4 [< LD (0,4) - 5,2]	1,2
Styrène	Hydrocarbure aromatique monocyclique	1,0 [0,5 - 2,0]	2,5

Tableau I-4 : Classement OQAI des 15 substances classées « hautement prioritaires »

Susbtance	Numéro CAS	IA	IC	IF	IH	Voie d'exposition prédominante
Formaldéhyde	50-00-0	4	10	5	19	inhalation
Benzène	71-43-2	3	10	5	18	inhalation
Acroléine	107-02-8	5	7	5	17	inhalation
Cadmium	7440-43-9	1	10	5	16	inhalation
benzo[a]pyrène	50-32-8	1	10	5	16	inhalation
1,4-dichlorobenzène	106-46-7	3	8	5	16	inhalation
Acétaldéhyde	75-07-0	2	9	5	16	inhalation
PM_{10}	PM ₁₀	5	6	5	16	inhalation
PM _{2,5}	PM _{2,5}	5	6	5	16	inhalation
di-2-éthylhexylphtalate	117-81-7	1	9	5	15	oral
Arsenic	7440-38-2	0	10	5	15	oral
Plomb	7439-92-1	1	9	5	15	oral
benzo[a]anthracène	56-55-3	1	9	5	15	inhalation
Monoxyde de carbone	630-08-0	5	6	4	15	inhalation
Chloroforme	67-66-3	5	9	1	15	inhalation

Les paramètres mesurés lors de la campagne pilote de surveillance de la QAI dans les écoles et crèches sont les concentrations intérieures en benzène et en formaldéhyde et le confinement des salles (calculé à partir de la fréquence à laquelle la concentration en CO_2 dépasse une valeur seuil de 1000 ppm et de l'intensité de ces dépassements). Le formaldéhyde et le benzène ont été mesurés lors de deux interventions de 4,5 jours chacune (été et hiver) où des tubes d'échantillonnage passif à diffusion radiale (Section II-1-4) ont été déployés.

Les médianes des concentrations en formaldéhyde et benzène reportées sont égales à 19,5 et 2,1 μ g/m³. Ces résultats, similaires aux teneurs observées par l'OQAI au sein des logements français (OQAI 2006), ont montré que 89 % des établissements présentent des concentrations inférieures à la valeur guide d'exposition actuelle de 30 μ g/m³ (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011) (MEDDTL 2012). Cependant, 11 % des établissements scolaires présentent des concentrations en formaldéhyde supérieures à 30 μ g/m³ pouvant parfois atteindre le double de la valeur guide d'exposition. Pour le benzène, 81 % des établissements présentent des concentrations proches de la valeur guide d'exposition à atteindre en 2016 de 2 μ g/m³ (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011) (MEDDTL 2012). Ces concentrations élevées en benzène peuvent être expliquées par un apport de l'air extérieur dans seulement 78 % des cas. Ces résultats suggèrent donc la présence de sources d'émission intérieures en formaldéhyde et parfois en benzène dans les établissements échantillonnés.

Plusieurs études présentées dans le tableau I-2 ont été réalisées à l'échelle régionale. Par exemple, la campagne Habit'Air Nord-Pas-de-Calais (Rapport Habit'Air 2006) a eu pour objectif de chiffrer l'exposition de la population du nord de la France aux polluants de l'air intérieur et de la comparer à une moyenne nationale. Les 60 logements échantillonnés étaient répartis en 21 logements insalubres, ou ayant fait l'objet de plaintes d'intoxication au monoxyde de carbone (CO), 16 logements de types HLM ou logements miniers et 23 logements neufs ou réhabilités considérés comme « sains ». Parmi les 27 COV mesurés dans ces logements, les plus abondants sont le formaldéhyde (17,1 μ g/m³), l'acétaldéhyde (9,8 μ g/m³), l'hexaldéhyde (13,5 μ g/m³), le toluène (10,9 μ g/m³), le limonène (15,1 μ g/m³) et l' α -pinène (8,5 μ g/m³).

Blondel (2010) a classé ces logements en 6 groupes sur la base des COV mesurés en utilisant une méthode de classification ascendante hiérarchique. Par exemple, le groupe 1 rassemble les logements pollués majoritairement avec des alcools volatils (le 1-butanol, l'éthanol et le 2-éthyl-1-hexanol), des composés carbonylés volatils (l'éthanal, le propanal et la propanone) et des terpènes (le cymène et l' α -pinène) et le groupe 3 contient les logements pollués principalement par le pentanenitrile, le diméthylformamide, et le butanenitrile. Dans le but de confirmer les sources principales d'émission identifiées, les émissions de COV de 31 matériaux (dalles de plafond, revêtement de sol, etc.) et produits (peintures, colles, etc.) suspectés d'avoir été utilisés dans 3 des 6 groupes de logements ont été qualitativement analysées en laboratoire avec une chambre d'essai d'émission (Section II-2-1-1). Les empreintes chimiques obtenues ont été comparées aux profils chimiques des différents types de logements mentionnés ci-dessus mais aucune relation n'a pu être établie. Ces résultats

montrent qu'il est difficile d'identifier les sources de pollution à partir des concentrations mesurées dans un environnement intérieur.

A l'échelle européenne, l'étude Expolis menée de l'été 1996 à l'hiver 1997 - 1998 (Jantunen et *al.* 1998) a porté sur l'exposition de la population active urbaine aux polluants intérieurs observés sur les lieux de travail, dans les logements et à l'extérieur. Les objectifs étaient de chiffrer les expositions intérieures et extérieures aux particules fines ($PM_{2,5}$), aux COV (une trentaine) et au monoxyde de carbone pour 500 personnes réparties dans six villes : Athènes, Bâle, Grenoble, Helsinki, Milan et Prague. Pour chacune des villes étudiées, les concentrations intérieures en BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes), styrène et triméthylbenzène sont supérieures à celles observées en extérieur, indiquant des sources d'émission situées à l'intérieur des bâtiments. Les auteurs ont également observé que l'exposition individuelle aux COV dépendait de l'environnement, suggérant des différences dans les produits utilisés pour la construction et l'entretien des bâtiments des 6 régions étudiées.

L'ensemble de ces études montre que les COV sont omniprésents en air intérieur à des niveaux de concentration supérieurs à ceux observés en air extérieur, avec un ratio I/E pouvant atteindre un facteur 27 (Tableau I-3). Ces études indiquent la présence d'importantes sources d'émission à l'intérieur des bâtiments. Sachant qu'une personne passe en moyenne 70 à 90 % de son temps dans des environnements intérieurs, l'exposition individuelle aux COV et les risques sanitaires encourus sont donc principalement liés à l'exposition en air intérieur.

I-3-Impact sanitaire des COV

L'impact sanitaire d'une exposition aux COV peut varier d'une simple gêne (irritation des muqueuses, allergies) à des effets cancérigènes et mutagènes. Cet impact va dépendre de la nature des COV, de leur concentration, de la fréquence d'exposition et de la sensibilité des individus. Les pathologies couramment rencontrées sont l'asthme, le syndrome des bâtiments malsains et le syndrome d'hypersensibilité chimique multiple :

- L'asthme est une inflammation chronique qui se présente sous la forme d'une réaction disproportionnée de la muqueuse bronchique par rapport à l'environnement, ce qui se traduit par de la toux, un essoufflement et de l'asthénie. Par exemple, certains COV évoqués pour déclencher des crises d'asthme sont le benzène, le toluène et l'éthylbenzène (Rumchev 2004; Arif et *al.* 2007), ainsi que le n-undecane et le 1,2,4-triméthylbenzène (Billionnet et *al.* 2011). Des phénomènes de synergie propre aux mélanges de COV rencontrés en air intérieur sont également à prendre en compte. En effet, si deux COV provoquant des crises d'asthme sont présents simultanément, leur dangerosité est alors décuplée (Billionnet et *al.* 2011).
- Le Syndrome des Bâtiments Malsains (SBM) est une réaction des occupants à leur environnement intérieur. Les symptômes, qui disparaissent généralement à la sortie du bâtiment, sont par exemple des céphalées, des nausées, des vomissements et des troubles de l'équilibre. Ce syndrome n'a pas été relié à une cause unique telle qu'une exposition excessive à un contaminant connu ou un mauvais fonctionnement du

système d'aération. Les origines du SBM peuvent être physiques (Norbäck et *al.* 2008), biologiques (Perdrix et *al.* 2005) et psychologiques. Une liste non exhaustive des causes du SBM implique la pollution de l'air intérieur et des paramètres de confort tels que la température, l'humidité de l'air, l'éclairage et l'acoustique.

Le Syndrome d'Hypersensibilité Chimique Multiple (SHCM) a été décrit dès les années 1950 et se caractérise par un grand nombre de symptômes chroniques déclenchés par une exposition à diverses substances chimiques (Barnig et *al.* 2007). Les symptômes sont d'ordre respiratoire, ophtalmologique, neurologique et dermatologique. Le mécanisme physiopathologique n'est pas encore connu, bien que plusieurs hypothèses d'ordre immunologique, toxicologique, psychologique et sociologique soient avancées.

Une exposition chronique à de faibles concentrations peut également avoir un effet cancérigène, bien que seuls deux COV soient considérés comme cancérigènes de classe 1 (cancérigène certain pour l'homme) par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Ces COV sont le formaldéhyde et le benzène. Néanmoins, quelques dizaines d'autres COV sont aussi soupçonnés d'être cancérigènes sans que cela n'ait pu être démontré avec certitude. En fonction des informations disponibles pour évaluer l'impact sanitaire des COV, ces composés sont classés cancérigènes de classe 1 (cancérigènes pour l'homme), 2A (probablement cancérigènes pour l'homme), 2B (potentiellement cancérigènes pour l'homme) ou 3 (ne peut être classé). Quelques exemples de COV classés 1, 2A, 2B ou 3 sont présentés dans le tableau I-5.

Les risques associés à ces COV sont aussi listés dans le tableau I-5 en indiquant l'indice de hiérarchisation (IH) de l'OQAI. Ce tableau montre que plusieurs aldéhydes et composés aromatiques font partie des substances préoccupantes, voir potentiellement cancérigènes pour l'homme, et qu'il apparaît nécessaire de surveiller ces polluants en air intérieur.

L'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) a mis à la disposition du public quelques valeurs guides pour l'air intérieur (VGAI), qui correspondent à la concentration maximale à laquelle une personne peut être exposée avec un niveau de risque de 10^{-5} à 10^{-6} . Le niveau de risque correspond à la probabilité qu'une personne contracte un cancer si celle-ci est exposée de façon chronique au COV ciblé pendant une période donnée. Par exemple, un niveau de risque de 10^{-5} conduit à l'apparition d'un cancer parmi cent mille personnes suite à une exposition chronique à un niveau de concentration égal à la VGAI du COV ciblé. Ces valeurs sont disponibles pour 3 COV parmi ceux listés dans le tableau I-5 pour une exposition à long terme : le formaldéhyde ($10 \mu g/m^3$, pour une exposition supérieure à 1 an, niveau de risque non précisé), le benzène ($2 \mu g/m^3$, niveau de risque à 10^{-5} pour une vie entière) et le tétrachloroéthylène ($250 \mu g/m^3$, pour une exposition supérieure à 1 an, niveau de risque non précisé).

Récemment, le décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 a fixé des valeurs-guides de régulation pour l'air intérieur des Établissements Recevant du Public (ERP). Ces valeurs

guides concernent le formaldéhyde et le benzène (Tableau I-6). Les valeurs de régulation choisies à compter de 2023 pour le formaldéhyde et 2016 pour le benzène sont similaires aux VGAI de l'ANSES.

COV	Classification CIRC	Classification EPA	Risques (directive 67/548/EEC : signalisation des substances dangereuses)	
Formaldéhyde	1	В	Toxique par inhalation, contact et ingestion, provoque des brulures	19/20
Benzène	1	А	Mutagène, toxique par inhalation, contact et ingestion	18/20
Acroléine	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Brulures, très toxique par inhalation, contact et ingestion	17/20
1,4-Dichlorobenzène	2B	Non étudié	Irritant pour les yeux,	16/20
Acétaldéhyde	2B	В	Irritant pour les yeux et les voies respiratoires	16/20
Chloroforme	2B	В	Irritant pour la peau, toxique par inhalation et ingestion	15/20
Fluorène	3	D	Toxique pour les organismes aquatiques	14/20
Pyrène	3	D	Toxique pour les organismes aquatiques	14/20
Tétrachloroéthylène	2A	Non classé, probablement cancérigène	Toxique pour les reins et le système nerveux	14/20
Styrène	2B	Non étudié	Nocif par inhalation, irritant pour les yeux et la peau	12/20
Toluène	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Neurotoxique et reprotoxique	12/20
Chlorométhane	N/A	D	Nocif par inhalation	10/20
2-Butoxyéthanol	3	Non classé, faibles chances d'être cancérigène	Toxique par inhalation, en contact avec la peau et par ingestion	< 10/20
Acétone	N/A	Non classé par manque d'études sur le sujet	Nocif pour le système nerveux	< 10/20
Xylènes	3	Non classé par manque d'études sur le sujet	Nocif pour le cerveau	< 10/20
1,2,4-Triméthylbenzène	N/A	Absent de la base de données	Irritant pour les yeux et la peau, toxique par inhalation	< 10/20
Éthylbenzène	2B	D	Nocif par inhalation	< 10/20
Hexaldéhyde	2B	Non étudié	Irritant pour les yeux et la peau	< 10/20

Tableau I-5 : Impact sanitaire de quelques COV

- Classification CIRC :

- 1 : cancérigène
- 2A : probablement cancérigène
- 2B : potentiellement cancérigène
- 3 : inclassable

Classification EPA :

A : cancérigène
B : probablement cancérigène
D : inclassable

	-			
Substance	Valeur guide de régulation			
	$30 \mu g/m^3$ pour une	$10 \mu g/m^3$ pour une exposition		
Formaldéhyde	exposition de longue durée à	de longue durée à compter du		
	compter du 1er janvier 2015	1er janvier 2023		
	$5 \mu g/m^3$ pour une exposition	$2 \mu g/m^3$ pour une exposition		
Benzène	de longue durée à compter du	de longue durée à compter du		
	1er janvier 2013	1er janvier 2016		

Tableau I-6 : Valeurs de régulation du formaldéhyde et du benzène pour les ERP (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011)

Il est intéressant de noter que la concentration médiane en benzène observée dans les logements français (1,9 μ g/m³) par l'OQAI (2006) est inférieure à la VGAI de l'ANSES (2 μ g/m³) et que celle observée dans les écoles et crèches (2,2 μ g/m³) n'est que légèrement supérieure à la VGAI, malgré des dépassements dans certains logements et ERP. De même, la concentration médiane en tétrachloroéthylène au sein des logements (1,4 μ g/m³) est nettement inférieure à la VGAI de l'ANSES (250 μ g/m³).

Par contre, les concentrations médianes en formaldéhyde mesurées dans les logements français (19,5 μ g/m³) et les ERP accueillant des enfants (15,9 μ g/m³) sont 1,5 à 2 fois supérieures à la VGAI de l'ANSES (10 μ g/m³), valeur guide de régulation à atteindre pour 2023. Il est donc nécessaire de réduire les émissions en formaldéhyde dans les environnements intérieurs afin de minimiser l'exposition individuelle et d'être en conformité avec la législation future.

I-4-Déterminants des teneurs en COV en air intérieur

Les concentrations en COV dans les environnements intérieurs, et plus généralement les teneurs en aérocontaminants, vont principalement dépendre de quatre facteurs:

- la présence de sources d'émission Il s'agit des émissions des matériaux de construction, de décoration et d'ameublement, des émissions générées par l'activité des occupants (cuisine, bricolage, fumée de tabac, etc.) et des émissions liées à l'utilisation de systèmes de chauffage et de combustion. Ces émissions peuvent être continues ou temporaires et présentent des variations spatiotemporelles importantes au sein d'un environnement intérieur.
- *le renouvellement de l'air* Le renouvellement de l'air, qu'il soit passif ou actif, permet d'évacuer les polluants, les odeurs, ainsi que la vapeur d'eau et le gaz carbonique rejeté par les individus. Un faible taux de renouvellement de l'air conduira inévitablement à une mauvaise QAI.
- la qualité de l'air extérieur Bien que le renouvellement de l'air permette d'évacuer les polluants émis à l'intérieur des bâtiments, celui-ci conduit également à l'introduction de polluants qui ont été émis ou formés à l'extérieur. Néanmoins, la qualité de l'air extérieur est généralement meilleure que celle de l'air intérieur et le

renouvellement de l'air est bénéfique afin de réduire les concentrations de la majorité des polluants.

- La réactivité chimique - La consommation des COV primaires et la formation de COV secondaires (composés oxygénés tels que des aldéhydes, des cétones et des acides carboxyliques) peuvent provenir d'une réactivité chimique à l'intérieur des bâtiments. Cette réactivité peut être initiée en phase homogène gazeuse par la présence d'espèces oxydantes telles que l'ozone (O₃), le radical hydroxyle (OH) ou le radical nitrate (NO₃). Une réactivité hétérogène à la surface des matériaux peut aussi conduire à l'apparition d'espèces secondaires en phase gazeuse, telles que l'acide nitreux HONO. Cependant, la contribution de cette réactivité chimique, homogène et hétérogène, aux concentrations d'espèces gazeuses observées en air intérieur est encore très incertaine.

Les COV présents en intérieur proviennent donc majoritairement d'un transfert depuis l'air extérieur et de sources d'émission localisées à l'intérieur des bâtiments. La contribution de chaque processus aux concentrations intérieures en COV est discutée cidessous.

I-4-1-Contribution de l'air extérieur

L'impact des polluants émis ou formés à l'extérieur des bâtiments sur la QAI dépend du taux de renouvellement de l'air et de l'intensité des sources d'émission intérieures. La concentration intérieure d'un COV sera significativement impactée par un transfert depuis l'air extérieur si le ratio I/E est proche ou inférieur à 1. Par exemple, le tableau I-3 montre que l'apport d'air extérieur est une source importante de tétrachloroéthylène dans les logements français (I/E= 1,2) alors qu'il contribue faiblement aux concentrations observées pour l'hexaldéhyde (I/E= 27,2). D'autres COV présentés dans le tableau I-3 et dont la concentration intérieure est sensible à un apport de l'extérieur sont le benzène, l'éthylbenzène et les xylènes.

D'après le Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique (CITEPA 2013), les principales sources extérieures d'émission de COV non méthaniques en France sont liées aux transports (18 %), au secteur industriel (36 %), aux secteurs résidentiel et tertiaire (38 %), au secteur de l'énergie (5 %) et aux secteurs de l'agriculture et de la sylviculture (moins de 5 %). Les COV émis par ces activités concernent principalement des alcanes, des alcènes et des composés aromatiques (BTEX : Benzène, Toluène, Éthylbenzène, et Xylènes) pour les 3 premiers secteurs. Le dernier secteur est caractérisé par des émissions de composés biogéniques tels que l'isoprène et des terpènes (α pinène, β -pinène, limonène, etc.). Par exemple, Guo et *al.* (2003) indique que l'apport de l'air extérieur contribue de 30 à 50 % aux concentrations en BTEX observées en air intérieur à Hong-Kong, ce qui est cohérent avec les rapports I/E (1,9 - 3,5) présentés dans le tableau I-3 pour les BTEX dans les logements français. La contribution de l'air extérieur sur les concentrations en composés carbonylés est beaucoup plus faible. En effet, les concentrations en acétaldéhyde, formaldéhyde et hexaldéhyde sont respectivement 8, 10 et 27 fois plus élevées dans l'air intérieur des logements français par rapport à l'extérieur (Tableau I-3). Des résultats similaires ont été obtenus pour d'autres types de construction tels que des écoles (Michelot et *al.* 2011; Poulhet et *al.* 2013; Poulhet et *al.* 2014). La pollution en composés carbonylés à l'intérieur des bâtiments provient donc majoritairement de sources intérieures.

I-4-2-Contribution des sources intérieures d'émission

Les sources d'émission intérieures sont multiples et peuvent émettre en continu ou de façon ponctuelle.

Les émissions continues proviennent des matériaux utilisés dans les bâtiments, que ce soit pour la construction, l'ameublement ou la décoration. Ces émissions peuvent être primaires si les composés émis font partie de la composition du matériau ou secondaires si ces composés sont issus d'une dégradation chimique des constituants du matériau (Uhde et *al.* 2007). Les émissions primaires sont dues aux COV non liés, généralement à faible masse molaire comme des résidus de solvant, des additifs ou des restes de matières premières qui n'ont pas réagi, tels que des monomères.

Les émissions secondaires impliquent des COV formés à la surface des matériaux lors de processus chimiques complexes. Par exemple, l'exposition d'un polymère au soleil peut conduire à sa dégradation thermique et à une émission des produits de dégradation (Uhde et *al.* 2007). Les oxydants gazeux présents à l'intérieur des bâtiments, tels que l'ozone, les radicaux hydroxyle, les atomes de chlore et les radicaux nitrates, peuvent également conduire à des processus d'oxydation hétérogène à la surface des matériaux et une désorption des produits de réaction (Uhde et *al.* 2007).

Une différence importante entre émissions primaires et secondaires concerne les échelles de temps auxquelles elles se produisent. Les émissions primaires ont lieu durant la première année d'existence du matériau et concernent par exemple des hydrocarbures ou des composés carbonylés à longues chaînes carbonées (nonanal ou décanal) (Knudsen et *al.* 1999). Par contre, les émissions secondaires ont lieu sur une durée plus longue et sont susceptibles d'influencer la QAI sur le long terme (Knudsen et *al.* 1999, Uhde et *al.* 2007). Ces émissions secondaires sont caractérisées par des composés plus légers avec par exemple le formaldéhyde, le furfural ou encore le styrène (Knudsen et *al.* 1999).

Les sources d'émission ponctuelles sont conditionnées par le mode de vie des occupants d'un bâtiment. La cuisson des aliments, le mode de chauffage, l'utilisation de produits d'entretien ménagers et de parfum d'ambiance, ainsi que la fumée de cigarette sont des sources ponctuelles de la pollution intérieure.

Le mode de cuisson des aliments a un impact significatif sur la nature et la quantité des COV émis. Par exemple, une étude menée en Inde (Srivastava et *al.* 2006) indique que les

concentrations en benzène mesurées dans les restaurants utilisant un mode de cuisson au charbon et au gaz sont plus élevées que celles mesurées dans des restaurants utilisant uniquement le gaz. Il a également été montré qu'une cuisson au gaz de pétrole liquéfié entraine une augmentation de la concentration en méthane (Na et *al.* 2001). Il apparait aussi que la nature des COV émis dépendra des aliments utilisés. Par exemple, les épices et les légumes frits dans l'huile de soja émettent de l'acétaldéhyde et de l'oxyde d'éthylène (J.-S. Lin et *al.* 2007).

Le mode de chauffage d'un bâtiment est une autre source d'émissions ponctuelles, les COV émis dépendant du type de chauffage utilisé. Le chauffage au bois entraîne une augmentation de la concentration en benzène dans les logements (INERIS 2008), le ratio I/E pouvant atteindre une valeur de 4,1 lors de l'utilisation d'une cheminée à foyer ouvert alors que celui-ci est proche de 1 sans ce type de chauffage. La chaudière d'une maison est également très émettrice en aldéhydes et en composés aromatiques aussi bien pour les combustions au fioul qu'au biocarburant (Macor et *al.* 2009). L'utilisation d'un système de chauffage sans combustible (chauffage électrique, pompe à chaleur, etc.) peut aussi amplifier des émissions déjà existantes. Par exemple, une étude réalisée en Corée du Sud (An et *al.* 2010) montre que dans une pièce chauffée à 26°C et contenant un parquet collé, le taux d'émission en formaldéhyde augmente de 75 μ g/m²/h pour un radiateur classique à 110 μ g/m²/h pour un chauffage au sol.

Les produits d'entretien ménagers et les parfums d'ambiance constituent également des sources importantes d'émissions ponctuelles. Nazaroff et al. (2004) ont montré que les produits d'entretien ménagers présentaient deux types d'émission : primaires et secondaires. Les émissions primaires sont dues au produit lui-même, et dépendent donc de sa composition chimique, avec par exemple des émissions de composés biogéniques tels que des terpènes. Par exemple, le CSTB, l'INERIS (Institut National de l'EnviRonnement Industriel et des RisqueS) et l'IRCELYON (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de LYON) ont étudié les émissions de 54 produits d'entretien lors de l'étude ADOQ (CSTB, INERIS et IRCELYON 2013). Le formaldéhyde a été identifié dans 49 produits. D'autres COV détectés dans plus de 25 % des produits sont des composés odorants tels que le limonène (43 %), le dihydroxymyrcenal (35 %), l'eucalyptol (31 %) et le linalool (22 %). Les émissions secondaires sont dues à l'oxydation des espèces chimiques contenues dans les produits d'entretien, ce qui inclut la plupart des molécules odorantes utilisées (terpènes, aromatiques, composés carbonylés possédant une longue chaine carbonée insaturée, etc.). En effet, ces molécules insaturées réagissent rapidement avec l'ozone qui peut être introduit dans les bâtiments lors du renouvellement de l'air (Section I-4-3). Parmi les 54 produits testés dans l'étude ADOQ, les plus émissifs et ceux émettant des COV insaturés susceptibles d'être ozonolysés ont été utilisés en conditions réelles dans la maison expérimentale MARIA du CSTB, en appliquant les recommandations des fabricants. Ces expériences ont montré une augmentation de la concentration en COVT pouvant atteindre un facteur 100, une diminution de l'ozone pouvant atteindre 50 % et une augmentation de la concentration en formaldéhyde allant de 4 à 123 μ g/m³.

La fumée de cigarettes est une source d'émission importante de COV (Charles et *al.* 2007; Charles et *al.* 2008). Les COV émis sont très nombreux (Annexe 2), mais ils contribuent différemment à la pollution de l'air intérieur. Une étude concernant 47 logements de fumeurs aux États-Unis a montré que les concentrations les plus impactées par la présence d'un fumeur sont celles en benzène et en styrène avec une hausse d'environ 50 % (Charles et *al.* 2008), l'augmentation des concentrations des autres COV étant inférieure à 12 %. Cependant, les résultats sont variables d'une étude à l'autre. Dans une étude de Hodgson et *al.* (1996) portant sur des zones fumeurs d'immeubles de bureaux aux États-Unis dans lesquelles une moyenne de 53 cigarettes ont été fumées durant une période de 5 heures, la fumée de cigarettes a conduit à une augmentation d'environ un facteur 6 des concentrations en formaldéhyde (4,1 à 26 μ g/m³), en 2-butanone (0,9 à 5,8 μ g/m³), en benzène (1,3 à 8,2 μ g/m³) et en styrène (0,5 à 3,0 μ g/m³).

Les exemples présentés ci-dessus montrent que les sources d'émissions ponctuelles (activités domestiques, chauffage, tabagisme) peuvent conduire à une augmentation importante des niveaux en COV et qu'il est important d'intégrer ces aspects dans les problématiques de la QAI, au même titre que les émissions continues des produits de construction et d'aménagement. Les contributions des émissions continues et ponctuelles à la pollution d'un environnement intérieur restent cependant difficiles à évaluer car le nombre de paramètres influençant ces deux catégories d'émissions est très élevé (type de matériaux ou de produits utilisés, moyen de chauffage et de cuisson, habitude des occupants, aération, etc.) et dépend du COV considéré. Il apparait donc essentiel de mener des études supplémentaires afin d'estimer la contribution de chaque type de sources d'émission afin de mettre en place des stratégies d'amélioration de la QAI efficaces.

I-4-3-Contribution de la réactivité chimique

Seuls les processus chimiques rapides dont les cinétiques de réaction entrent en compétition avec la vitesse de renouvellement de l'air peuvent avoir un impact significatif sur les concentrations en COV (Schriver-Mazzuoli 2009; Nicolas 2006).

L'ozone peut réagir avec les hydrocarbures insaturés et conduire à la formation du radical hydroxyle (OH), des composés carbonylés (dont le formaldéhyde), des acides carboxyliques et des aérosols organiques secondaires (AOS). Le radical OH peut aussi être produit suite à la photolyse de l'acide nitreux (HONO) généré à la surface des matériaux lors de l'hydrolyse de NO₂ (Alvarez et *al.* 2013). Ce radical peut ensuite réagir avec la plupart des COV ou avec le dioxyde d'azote, conduisant à la formation de composés carbonylés et d'acide nitrique (Schriver-Mazzuoli 2009).

L'ozone peut également réagir avec les oxydes d'azote, ce qui conduit à la formation du radical nitrate (NO₃). NO₃ réagit rapidement avec les alcènes, produisant de l'acide nitrique et des nitrates de peroxyacétyle (Schriver-Mazzuoli 2009).

Il existe peu d'information dans la littérature concernant l'impact de la réactivité chimique sur les niveaux de concentration des polluants intérieurs. Cependant, la littérature

existante sur le sujet souligne une augmentation des concentrations de COV secondaires comme le formaldéhyde en présence d'ozone, pouvant atteindre une dizaine de μ g/m³ (Singer et *al.* 2006).

L'impact de la pollution photochimique sur la qualité de l'air intérieur a été étudié durant les étés 2003 et 2004 dans la maison expérimentale MARIA du CSTB (Nicolas 2006). Cette étude a montré que près de 80 à 95 % de l'ozone est éliminé à l'intérieur de la pièce, témoignant ainsi de la présence d'importants puits d'ozone. Des sous-produits réactionnels ont été identifiés, en particulier le formaldéhyde, l'hexanal, le benzaldéhyde et le nonanal. Il est apparu que la réactivité en phase hétérogène prédomine sur les réactions en phase gazeuse, bien que des réactions d'ozonolyse d'alpha-pinène aient été observées dans la pièce.

I-5-Stratégies de régulation des COV en air intérieur

Les actions françaises menées dans le cadre d'une réduction des COV dans les environnements intérieurs sont détaillées ci-dessous et sont brièvement comparées à celles menées dans d'autres pays industrialisés.

I-5-1-Mise en place de décrets relatifs à la surveillance de la QAI

Une chronologie des actions ayant menées à la parution des décrets relatifs à la surveillance de la QAI est disponible dans le tableau I-7. Ces actions ont débuté avec le Plan National Santé Environnement 1 (PNSE 1, 2004 - 2008) dont une partie des objectifs a porté sur une meilleure connaissance des déterminants de la qualité de l'air intérieur, la mise en place d'un étiquetage des émissions des matériaux de construction et d'ameublement et l'amélioration de la QAI, plus particulièrement dans les bâtiments accueillant un public vulnérable. Dans ce contexte, la campagne logement de l'OQAI (2006) et la campagne écoles et crèches (Michelot et *al.* 2011) présentées dans la section I-2 ont permis de dresser un état des lieux de la pollution de l'air intérieur.

Le PNSE 2 (2009 - 2013) reprend un des objectifs principaux du PNSE 1 et vise à mettre en place un étiquetage des matériaux de construction et de décoration, et ajoute comme objectifs supplémentaires une réduction de l'exposition de la population aux substances préoccupantes en air intérieur et la mise en place de conseillers habitat santé. Dans ce cadre, le décret n° 2011-321 impose un étiquetage des matériaux de construction (Section I-5-3) afin de réduire, à terme, l'impact du bâti sur la QAI. La réduction de l'exposition aux substances préoccupantes a été votée dans la loi Grenelle 2, en interdisant l'utilisation du trichloroéthylène, du benzène, du phtalate de bis (2-éthylhexyle) et du phtalate de dibutyle dans les matériaux de construction et les produits de décoration, et en imposant une surveillance de la qualité de l'air dans les ERP avec les décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14 imposant des concentrations limites en formaldéhyde, benzène et CO₂ et précisant les modalités de cette surveillance.

	Data	Contenu concernant l'air intérieur	
Date		Action 14 : Améliana las conneissances sur las déterminents de la OAL	
PNSE 1		Action 14 : Amenorer les connaissances sur les determinants de la QAI	
	2004 - 2008	et renforcer la réglementation	
	2004 2000	Action 15 : Mettre en place un étiquetage des émissions en COV des	
		matériaux de construction	
Loi	2000	Souligne la nécessité d'améliorer la QAI, notamment dans les	
Grenelle 1	2009	établissements recevant un public vulnérable	
PNSE 2	2009 - 2013	Mesure 2 : Mise en place d'un étiquetage sanitaire des matériaux de	
		construction	
		Mesure 9 : Réduire l'exposition de la population aux substances	
		préoccupantes en air intérieur	
		Mesure 10 : Mise en place de conseillers habitat santé	
	2010	Interdiction d'employer le trichloroéthylène, le benzène, le phtalate de	
		bis (2-éthylhexyle) et le phtalate de dibutyle dans les matériaux de	
		construction et les produits de décoration	
Loi Grenelle 2		Mise en place d'une surveillance obligatoire de la qualité de l'air	
		intérieur dans certains établissements recevant du public (écoles,	
		crèches, gares, etc.)	
		(Décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14)	
		Mise en place d'un étiquetage obligatoire des émissions polluantes des	
		produits de construction et de décoration (Décret n° 2011-321)	

Tableau I-7 : Mise en place de décrets relatifs à la QAI en France

I-5-2-Le Grenelle de l'Environnement

Le Grenelle de l'Environnement est un ensemble de rencontres politiques organisées, visant à prendre des décisions sur le long terme afin d'améliorer l'environnement et le développement durable. Les objectifs du Grenelle environnement sont indiqués ci-dessous (MEDDTL 2007) :

- lutter contre les changements climatiques en diminuant les émissions de gaz à effet de serre et en améliorant l'efficience énergétique,
- adopter des modes de production et de consommation durables en particulier pour l'agriculture, l'agroalimentaire, la pêche, et la distribution,
- instaurer un environnement respectueux de la santé que ce soit du point de vue de la qualité de l'alimentation, de la pollution, des déchets ou de la qualité de l'air.

Dans le cadre de l'amélioration de la QAI, les deux modes d'action privilégiés par le gouvernement sont l'étiquetage des propriétés d'émission des matériaux de construction et la mise en place d'un label de qualité. En effet, des études de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économique) (OCDE 2005) ont montré que l'écoétiquetage et les écolabels conduisent à une sensibilisation des consommateurs aux problèmes environnementaux, à un changement de leurs comportements de consommation et qu'ils incitent par ailleurs les fabricants à s'orienter vers la production de biens écologiquement préférables (OCDE 2005). De ce fait, les arguments environnementaux sont souvent mis en avant dans les pratiques de marketing.

I-5-3-Étiquetage des émissions des matériaux de construction

La loi Grenelle 2 propose un étiquetage des matériaux utilisés dans la construction des bâtiments afin d'inciter les industriels à réduire les émissions de leurs produits et les consommateurs à privilégier les produits les moins nocifs. Les matériaux introduits sur le marché à partir du 1^{er} janvier 2012 sont concernés par l'arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction, de revêtement de mur et de sol, et des peintures et vernis (JORF n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011). L'arrêté définit une liste de dix COV à risques (Tableau I-8) dont la classe d'émission devra être indiquée via une étiquette (Figure I-1).



Figure I-1 : Étiquette indiquant la classe d'émission d'un matériau (source : Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15)

Tableau I-8 : COV concernés par l'étiquetage des matériaux de construction. Les niveaux de concentrations associés à chacune des catégories d'émission (A+ à C) sont reportés en μg/m³ Source (Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011)

Moins émissifs Plus émissifs				
Classe d'émission	A+	А	В	С
Formaldéhyde	<10	<60	<120	>120
Acétaldéhyde	<200	<300	<400	>400
Toluène	<300	<450	<600	>600
Tétrachloroéthylène	<250	<350	<500	>500
Xylènes	<200	<300	<400	>400
1,2,4-triméthylbenzène	<1000	<1500	<2000	>2000
1,4-dichlorobenzène	<60	<90	<120	>120
Éthylbenzène	<750	<1000	<1500	>1500
2-butoxyéthanol	<1000	<1500	<2000	>2000
Styrène	<250	<350	<500	>500
COVT	<1000	<1500	<2000	>2000

La classe d'émission d'un matériau (A+ à C) est déterminée à partir de la concentration d'exposition calculée sur la base du taux d'émission mesuré pour chacun des 10 COV ciblés par l'étiquetage et des caractéristiques d'une pièce de référence (Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15). La pièce de référence est caractérisée par un volume de 30 m³, un taux de renouvellement de l'air de 0,5 h⁻¹ et des éléments surfaciques précisés dans le tableau I-9.

	Surface (m ²)	Taux de charge = $S/V (m^2/m^3)$
Sol	12	0,4
Plafond	12	0,4
1 porte	1,6	0,05
1 fenêtre	2	0,07
Murs (moins fenêtre et porte)	31,4	1
Joints et autres surfaces réduites	0,2	0,007

 Tableau I-9 : Caractéristiques de la pièce de référence (étiquetage des matériaux)

Lorsque l'utilisation d'un matériau convient pour plusieurs types de surface, seule la surface la plus grande est prise en compte. Les normes utilisées pour la mesure des taux d'émission sont généralement l'ISO 16000-9 ou l'ISO 16000-10, mais si le matériau fait l'objet d'une norme française différente ou harmonisée et que celle-ci impose ou renvoie à une autre méthode de caractérisation des émissions pour une ou plusieurs substances, cette méthode peut être utilisée en lieu et place des méthodes citées ci-dessus pour la ou les substances concernées (JO n°0111 du 13 mai 2011, texte 15). Les concentrations d'exposition calculées à partir des émissions mesurées sont ensuite comparées aux seuils des différentes classes d'émission présentées dans le tableau I-8 pour en déduire une classe d'émission pour chaque COV.

L'étiquette donne le rang le plus défavorable obtenu parmi les dix COV concernés par la loi (substances principales) et le rang obtenu pour les COV totaux (COVT) (Section I-2).

L'unité de concentration d'exposition présentée dans le tableau I-8 n'est pas pratique pour comparer les émissions d'un matériau déjà présent dans un bâtiment à celles d'un nouveau matériau. En effet, la mesure réalisée sur une surface déjà présente dans un bâtiment est une mesure de taux d'émission exprimée en $\mu g/m^2/h$. Le tableau I-10 présente les taux d'émission calculés à partir des concentrations d'exposition du tableau I-8 et des caractéristiques de la pièce de référence décrite ci-dessus pour un matériau destiné à une surface de type sol ou plafond (12 m²). Lors d'une étude de diagnostic de sources d'émissions similaires à celles présentées dans les chapitres 2 et 3, ce tableau sera utile afin de comparer les émissions d'un matériau déjà présent sur site à celle d'un nouveau matériau correspondant à une classe d'émissions donnée. Cependant, cette comparaison ne pourra fournir qu'un ordre de grandeur des différences pouvant être attendues en termes d'émission entre un matériau présent dans un environnement intérieur et un nouveau matériau. En effet, les conditions de mesures dans les environnements intérieurs seront inévitablement différentes des conditions normalisées. Des tableaux similaires sont présentés en annexe 3 pour la construction des autres types de surfaces définis dans la pièce de référence (mur, porte, fenêtre et joint).

Le tableau I-10 montre que les valeurs de taux d'émission à ne pas dépasser sont élevées pour tous les COV à l'exception du formaldéhyde. Pour le matériau possédant les critères les plus exigeants, le mur, les limites du rang A+ sont de 5 μ g/m²/h pour le formaldéhyde et dans la gamme 29 - 478 μ g/m²/h pour les autres COV.

Sol ou plafond	Valeur à dépasser pour le rang C	Valeur à ne pas dépasser pour le rang B	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A+
Formaldéhyde	150	150	75	13
Acétaldéhyde	500	500	375	250
Toluène	750	750	563	375
Tétrachloroéthylène	625	625	438	313
Xylène	500	500	375	250
1,2,4-Triméthylbenzène	2500	2500	1875	1250
1,4-Dichlorobenzène	150	150	113	75
Éthylbenzène	1875	1875	1250	938
2-Butoxyéthanol	2500	2500	1875	1250
Styrène	625	625	438	313
COVT	2500	2500	1875	1250

Tableau I-10 : Taux d'émission associés aux rangs de l'étiquetage des matériaux de construction pour un sol ou un plafond (μ g/m²/h)

I-5-4-Labels de qualité des matériaux de construction et d'ameublement

Les labels sont des décisions par lesquelles une autorité reconnaît qu'une personne, un site, un territoire ou un produit possèdent un certain nombre de qualités énumérées et définies dans un acte législatif ou règlementaire. Plusieurs labels portant sur la qualité des matériaux de construction, d'ameublement et de décoration sont déjà en application en Europe (Kephalopoulos et *al.* 2005). Il existe cinq labels pour l'Allemagne (AgBB, Natureplus, Blue angel, GUT et Emicode) et un label pour chacun des pays suivants : la France (CESAT), la Finlande (M1), le Danemark (ICL) le Portugal (LQAI) et l'Autriche (Austrian Ecolabel). Une comparaison des caractéristiques de chaque label est disponible en annexe 4 et une synthèse non exhaustive est présentée dans le tableau I-11.

Seul le label AgBB est imposé pour la commercialisation de matériaux. Sept labels concernent seulement les produits de construction des bâtiments et ne prennent pas en compte les produits d'ameublement ou de décoration. Une partie des sources d'émission continues n'est donc pas concernée par ces labels. En France, le label CESAT est basé sur le volontariat et concerne seulement les produits de construction.

Le tableau I-11 montre que ces labels sont basés sur des modes opératoires différents pour la mesure des émissions des matériaux (durée de conditionnement, prélèvement, analyse, etc.). L'une des différences les plus significatives concerne la durée de conditionnement dans la chambre d'essai d'émission avant la mesure, celle-ci pouvant varier de 1 à 28 jours. Le tableau I-11 indique aussi qu'il existe de nombreuses différences dans les valeurs seuils à ne pas dépasser pour chaque COV. De plus, certaines normes définissent ces seuils en unités de concentration dans la chambre d'émission ($\mu g/m^3$) et d'autres en taux d'émission ($\mu g/m^2/h$). La conversion d'une unité à l'autre va dépendre du taux de charge utilisé lors des mesures et du renouvellement de l'air dans la chambre.

Le nombre important de labels existants à l'échelle européenne et les différences constatées au niveau des modes opératoires, des valeurs cibles à ne pas dépasser et de leurs unités rendent l'interprétation de la nocivité des matériaux délicate, que ce soit pour les industriels ou les consommateurs.

De plus, il apparait difficile de déterminer avec précision l'impact de ces labels sur l'évolution de la QAI et de les dissocier des conséquences d'autres mesures mises en place ou des avancées technologiques dans un secteur donné (OCDE 2005), comme le remplacement du benzène pour d'autres solvants dans la construction des matériaux ou l'interdiction d'utiliser l'amiante.

	Catégories de produits	Durée de conditionnement première mesure	Durée de conditionnement deuxième mesure	Durée de conditionnement troisième mesure	Seuils de COVT tolérés	Seuils de composés carbonylés tolérés
AgBB (Allemagne)	Tous les produits	3 jours	28 jours	N/A	10 mg/m ³ (3 jours) 1 mg/m ³ (28 jours)	120 µg/m ³ (28 jours)
CESAT (France)	Plusieurs catégories	24 heures (COV cancérigènes)	3 jours	28 jours	5000 μg/m ³ (3 jours) 200 μg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 10 µg/m ³ (28 jours)
M1 (Finlande)	Tous les produits	28 jours	N/A	N/A	200 µg/m ² /h (28 jours)	Formaldéhyde : 50 µg/m ² /h (28 jours)
ICL (Danemark)	Tous les produits	3 jours	10 jours	28 jours	COVT : 0,5 fois le seuil d'olfaction ou d'irritation	0,5 fois le seuil d'olfaction ou d'irritation
LQAI (Portugal)	Plusieurs catégories	3 jours	28 jours	N/A	5000 μ g/m ² /h (3 jours) 200 μ g/m ² /h (28 jours)	Formaldéhyde : 10 µg/m ³ (28 jours)
Natureplus (Allemagne)	Plusieurs catégories	24 heures (COV cancérigènes)	3 jours	28 jours	200 ou 300 µg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 36 µg/m ³ (3 ou 28 jours selon matériau)
Blue angel (Blue Angel)	Plusieurs catégories	3 jours	28 jours	N/A	1200 μg/m ³ (3 jours) 360 μg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 60 µg/m ³ (28 jours)
Austrian Ecolabel (Autriche)	Plusieurs catégories	24 heures	28 jours	N/A	380 µg/m²/h (28 jours)	Hexanal : 70 µg/m²/h Nonanal : 20 µg/m²/h
GUT (Allemagne)	Plusieurs catégories	3 jours	28 jours	N/A	300 µg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 10 µg/m ³ (3 jours)
EMICODE EC1 plus (Allemagne)	Plusieurs catégories	24 heures (COV cancérigènes)	3 jours	28 jours	500 µg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde et acétaldéhyde : 50 µg/m ³ (24 heures)

Tableau I-11 : Liste non exhaustive de labels des émissions de COV des matériaux de construction et d'ameublement

II Techniques d'analyse des COV en air intérieur

Il existe plusieurs techniques d'analyse qui peuvent être employées afin d'identifier et de quantifier les COV présents en air intérieur. Certains outils sont utilisés pour la mesure des concentrations dans l'air ambiant, ce qui permet d'estimer l'exposition d'un individu aux COV mesurés, d'autres sont utilisés pour quantifier les émissions des matériaux, permettant ainsi l'identification des sources d'émission propres au bâti et à l'ameublement et la hiérarchisation des surfaces les plus émettrices.

Dans cette partie, nous présentons d'abord les méthodes d'analyse employées pour la mesure des concentrations en COV, puis nous décrivons les méthodes de mesures des émissions de matériaux.

II-1-Méthodes d'échantillonnage et d'analyse des COV en air ambiant

En raison des faibles concentrations rencontrées dans l'air, quelques ng/m^3 à quelques $\mu g/m^3$, il est généralement nécessaire de préconcentrer les COV par adsorption ou dérivatisation chimique sur un support durant le prélèvement. Le prélèvement nécessite alors une cartouche contenant soit un adsorbant solide tel que du carbone graphitisé, soit un dérivatisant chimique tel que la 2,4-DiNitroPhénylHydrazyne (2,4-DNPH). Les COV piégés sont ensuite désorbés thermiquement dans le cas d'une préconcentration par adsorption ou élués chimiquement suite à une dérivatisation chimique. La séparation des COV et leur quantification sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse ou liquide. Plusieurs techniques d'analyse basées sur des méthodes de prélèvement différentes mettent en œuvre ce principe et sont décrites ci-dessous. Les avantages et les inconvénients de chaque technique sont discutés pour l'analyse des COV en air intérieur.

II-1-1-Les analyseurs automatiques de type chromatographique

Ce sont des Chromatographes en Phase Gazeuse (CPG) équipés d'un système automatisé assurant :

- le prélèvement de l'air à débit constant sur une durée prédéfinie,
- la préconcentration des COV dans un piège thermostaté contenant un adsorbant solide (Tenax, Carbopack-X, Carbopack-B, etc),
- une désorption thermique suffisamment rapide pour une injection flash dans la colonne du CPG,
- une séparation chromatographique des COV thermodésorbés,
- une analyse quantitative à l'aide d'un détecteur approprié.

Ces analyseurs sont généralement équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la quantification des COV et parfois d'un spectromètre de masse (MS) utile à leur identification. Les conditions opératoires (assèchement de l'échantillon, composition du piège, paramètres de thermodésorption, nature de la colonne chromatographique, etc.) sont optimisées en fonction des COV ciblés. Par exemple, des analyseurs ont été développés à
Mines Douai pour la mesure des hydrocarbures non méthaniques (Badol 2005) et la mesure des COV oxygénés (Roukos 2010).

L'analyseur développé à Mines Douai pour la mesure de COV oxygénés est présenté sur la figure I-2 (Roukos 2010). Ce dispositif permet le suivi simultané de 21 COV avec un pas de temps de 90 minutes et des limites de détection dans la gamme 10 - 600 ppt (Tableau I-12), inférieures aux niveaux rencontrés en air intérieur (gamme de la ppb).



Figure I-2 : Analyseur automatique pour la mesure en continu de COV oxygénés (Roukos 2010)

 Tableau I-12 : Limites de détection pour le CPG dédié à la mesure de COV oxygénés (Roukos et al. 2009)

Compounds	DL (ppb)	% RSD (0.5 ppb)	% RSD (5 ppb)
Ethanol	0.09	4.0	4.9
Isopropanol	0.06	3.7	2.2
Isobutanol	0.04	1.8	0.9
Butanol	0.04	3.8	4.2
Acetaldehyde	0.04	2.6	4.6
Methacrolein	0.64	a	4.5
Butanal	0.44	4.7	3.4
Benzaldehyde	0.02	2.6	3.4
Acetone	0.04	4.0	1.2
MVK	0.07	2.3	1.3
2-Butanone	0.07	4.1	2.4
Furan	0.02	1.6	0.8
ETBE	0.01	0.5	1.1
2-Methyl furan	0.02	1.4	0.8
Ethyl acetate	0.07	2.3	1.3
Butyl acetate	0.02	3.5	1.7
Acetonitrile	0.29	3.7	4.9
Pentanenitrile	0.06	2.7	3.6
Heptanenitrile	0.06	3.6	3.7
Octanenitrile	0.05	3.6	3.5
Toluene	0.04	2.2	2.5

^a Not determined.

Avantages/inconvénients - Les analyseurs automatiques présentent l'avantage d'un suivi temporel des concentrations à une fréquence rapide. Néanmoins, cet avantage est contrebalancé par un coût d'installation élevé, la nécessité d'une maintenance périodique et la pollution sonore générée. De plus, le déploiement est compliqué par la nécessité d'alimenter ces instruments en gaz (hélium, hydrogène et air sec). Les analyseurs automatiques de type

CPG sont donc principalement utilisés lors de campagnes de mesures ponctuelles en air extérieur (Badol 2005; Roukos 2010).

II-1-2-Les prélèvements sur canisters

Afin de pallier certains inconvénients cités ci-dessus pour les analyseurs automatiques (complexité de l'installation et du fonctionnement, pollution sonore), il est possible de découpler les processus d'échantillonnage et d'analyse physicochimique, l'analyse pouvant être effectuée ultérieurement au laboratoire.

Les canisters (Figure I-3) sont des containers métalliques en acier inoxydable dont les parois internes sont recouvertes d'une couche de silice afin de minimiser les interactions avec les gaz échantillonnés. Les canisters sont maintenus sous vide avant utilisation afin d'échantillonner l'air ambiant par aspiration. Ils sont munis d'un support, leur permettant d'être posés au sol, et d'une vanne qui peut être couplée à un régulateur de débit afin d'ajuster le prélèvement sur une durée de 30 secondes à 24 heures. Deux modes de prélèvement sont possibles, soit par aspiration instantanée afin de déterminer la composition chimique de l'air à un temps donné, soit par aspiration lente à débit constant afin d'obtenir une information intégrée sur une longue période. Le canister est ensuite ramené au laboratoire pour analyse par CPG.

Au laboratoire, une partie de l'air prélevé dans le canister est transférée vers un préconcentrateur (tube rempli de laine ou de billes de verre maintenu à température cryogénique ou lit d'adsorbant maintenu à basse température). Les COV sont préconcentrés avant d'être désorbés thermiquement et injectés dans la colonne d'un CPG.

Il existe plusieurs normes concernant l'utilisation des canisters, comme par exemple les normes TO-14a et TO-15 de l'EPA (EPA 1999) ou la norme ASTM D 5466 (ASTM 2001). Le tableau I-13 reporte les limites de détection obtenues à Mines Douai pour l'analyse de canisters sur un instrument de type Silonite® de l'entreprise Entech. Les limites de détection sont dans la gamme 10 - 50 ppt, ce qui est suffisamment bas pour l'analyse de l'air intérieur.

Avantages/inconvénients - Cette technique d'analyse permet la mesure d'une large gamme de COV, incluant des hydrocarbures C₂-C₉ (Badol 2005) ainsi que des composés oxygénés (Hoshi et *al.* 2007). Elle présente aussi l'avantage de pouvoir réaliser plusieurs analyses du même échantillon d'air. Cependant, les coûts d'installation et de fonctionnement sont élevés.



Figure I-3 : Photo d'un canister de prélèvement des COV (Source : http://gsite.univ-provence.fr)

Composé	Limite de détection (ppb)	Composé	Limite de détection (ppb)
Éthane	0,05	2,3-diméthylbutane	0,01
Éthylène	0,05	2-méthylpentane	0,01
Propane	0,025	3-méthylpentane	0,01
Propène	0,025	Hex-1-ène	0,01
Acétylène	0,01	n-hexane	0,01
Isobutane	0,01	2,2-diméthylpentane	0,01
n-butane	0,01	2,4-diméthylpentane	0,01
trans-but-2-ène	0,01	2,2,3-triméthylbutane	0,01
But-1-ène	0,01	Benzène	0,01
Isobutène	0,01	3,3-diméthylpentane	0,01
cis-but-2-ène	0,01	Cyclohexane	0,01
Neopentane	0,01	2-méthylhexane	0,01
Isopentane	0,01	2,3-diméthylpentane	0,01
n-pentane	0,01	Isooctane	0,01
Propyne	0,01	n-heptane	0,01
1,3-butadiène	0,01	Toluène	0,01
3-méthylbut-1-ène	0,01	n-octane	0,01
Cyclopentène	0,01	Éthylbenzène	0,01
trans-pent-2-ène	0,01	m,p-xylène	0,01
Pent-1-ène + 2-methyl-2butène + 2-méthyl-1-butène	0,01	o-xylène	0,01
cis-pent-2-ène	0,01	1,3,5-triméthylbenzène	0,01
2,2-diméthylbutane	0,01	1,2,4-triméthylbenzène	0,01
But-1-yne	0,01	1,2,3-triméthylbenzène	0,01
Isoprène	0,01		

Tableau I-13 : Limites de détection obtenues lors de l'analyse d'air contenu dans des canisters par CPG à Mines Douai

II-1-3-Échantillonnage par prélèvement actif sur cartouches

L'air ambiant est prélevé à un débit volumique constant (Q) à travers une cartouche contenant un adsorbant solide (Tableau I-14) ou un réactif dérivatisant (2,4-DNPH, Fluoral-P, etc.) pendant une durée prédéterminée. Le débit d'air est contrôlé à l'aide d'un régulateur de débit massique connecté à une pompe (Figure I-4). La cartouche est ensuite analysée en différée au laboratoire. Les composés piégés sont désorbés thermiquement et analysés par CPG dans le cas d'adsorbants solides, ou extraits à l'aide d'un solvant pour un dérivatisant et analysés par chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC). Cette analyse permet de quantifier les masses de COV prélevés.



Figure I-4 : Schéma d'un échantillonnage par prélèvement actif

La concentration d'un COV est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_i = \frac{m_i}{Q \times t}$$
 Équation I-1

 C_i représente la concentration du COV i dans l'environnement échantillonné ($\mu g/m^3$), m_i la masse du COV i prélevée (μg), Q le débit de prélèvement (mL/min) et t la durée du prélèvement (min).

Les cartouches utilisées dépendent des COV ciblés. Il s'agit de cartouches contenant un substrat imprégné de 2,4-DNPH pour le prélèvement de composés carbonylés tels que les aldéhydes et les cétones (ISO 16000-3) ou de cartouches contenant des adsorbants solides pour le prélèvement des hydrocarbures tels que les BTEX. Les adsorbants solides peuvent être du charbon actif, des noirs de carbone, des tamis moléculaires ou des polymères organiques.

Le tableau I-14 présente les caractéristiques physico-chimiques d'adsorbants couramment utilisés pour l'échantillonnage de COV. Le charbon actif est un charbon de bois dont le pouvoir adsorbant est augmenté par une activation physique (Nowicki et *al.* 2010; Şahin et *al.* 2013) ou chimique (Hayashi et *al.* 2002; Molina-Sabio et *al.* 2004; Nowicki et *al.* 2010). Ce

substrat est non spécifique mais il retient les composés polaires lors de la thermodésorption. Les noirs de carbone (exemples : Carbotrap® et Carbopack®) sont l'une des formes amorphes et élémentaires du carbone les plus répandues et sont produits par la combustion incomplète de produits pétroliers lourds tels que les goudrons. Ce sont des adsorbants inertes et non spécifiques. Les tamis moléculaires (exemples : Carbosieve, Carboxen), à base de charbons nanoporeux, d'aluminosilicates ou de zéolites, sont particulièrement adaptés pour le prélèvement de molécules très volatiles. Les polymères organiques (exemple : Tenax®) présentent une grande surface d'absorption mais ne peuvent pas être désorbés à des températures aussi élevées que les trois autres types d'adsorbant (Ras et *al.* 2009). D'une manière générale, le choix de l'adsorbant dépend des composés à échantillonner (volatilité, affinité avec le matériau adsorbant, etc).

Tableau I-14 : Liste non exhaustive d'adsorbants pour le piégeage de COV (Roukos 2010). P : polymère, PP : polymère poreux, TM : tamis moléculaire, CG carbone graphité. A : alcanes, B : aromatiques et chlorés, C : organo-métallique et D : alcools, acides, bases.

Adsorbant	Nature	T _{max} (°C)	Gamme d'échantillonnage	Taille des particules (Mesh)	S (m²/g)	Taille des Pores	Interaction
Charbon actif	CA	400	C2-C5		1250	MicroP =2nm MésoP = 2-50 nm MacroP =50 nm	Non spécifique avec A, B
XUS565	Р	180		20/50	1000	24 A°	1
Carboxen 1000	TM	<400	C2-C5	60/80	1200	10-12 A°	&
Carbosieve SIII	TM	<400	C2-C5	60/80	820	8-11 A°	Spécifique avec C, D
Carboxen 569	TM	<400	C2-C5	20/45	485	5-8 A°	
Tenax TA	PP	350	C7-C26	35/60	35	2000 A°	
Tenax GR	PP+CG	350		35/60	24	N/A	Non
Carbopack X	CG	<400	C3-C5	40/60	250	100 A°	spécifique
Carbopack B	CG	<400	C5-C12	60/80	100	N/A	avec A, B,
Carbopack Y	CG	<400	C12-C20	40/60	25	N/A	C et D
Carbotrap C	CG	<400	C12-C20	20/40	10	N/A	
Carbograph 1	CG	>400	C5-C12		76	N/A	
Carbograph 4	CG	>400	C4-C10	40/60	129	N/A	
Carbograph 5	CG	>400	C3-C5	40/60	222	N/A	

La norme ISO 16000-6 décrit une méthode utilisant des cartouches de Tenax TA pour la mesure de COV non polaires ou légèrement polaires, sur une gamme de concentration allant de quelques ng/m^3 à plusieurs mg/m^3 et un volume d'air étalonné allant de 1 à 5 L.

L'utilisation de cartouches imprégnées de 2,4-DNPH permet le dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés (acétaldéhyde, hexaldéhyde, etc.) à des concentrations comprises entre quelques dizaines de ng/m^3 au mg/m^3 . Ces cartouches peuvent être utilisées pour l'échantillonnage du formaldéhyde dans l'air à long terme (1 à 24 h) ou à court terme (5 à 60 min) (ISO 16000-3 2011).

Avantages/inconvénients - L'échantillonnage actif a un coût d'utilisation plus faible que les analyseurs automatiques et est plus simple à mettre en œuvre dans les environnements intérieurs (maintenance moins contraignante, ne requiert pas d'air épuré, d'hélium ou d'hydrogène). Néanmoins, il est difficile de suivre l'évolution temporelle des concentrations sur une longue période car chaque point de mesure nécessite l'utilisation d'une cartouche de prélèvement.

II-1-4-Échantillonnage par prélèvement passif sur cartouches

Les COV sont piégés sur un support similaire à celui utilisé lors de prélèvements actifs. Par contre, le prélèvement s'effectue par diffusion moléculaire dans un volume d'air statique contrairement à l'échantillonnage actif où le débit de prélèvement est généré par pompage. Il existe deux géométries d'échantillonneur qui sont décrites ci-dessous.

L'échantillonneur à symétrie axiale - Le tube est composé d'un adsorbant thermodésorbable (Tableau I-14) inséré dans un tube en acier inoxydable (Figure I-5).



Figure I-5 : Photographie (gauche) et schéma (droite) d'échantillonneurs à symétrie axial

La théorie du prélèvement par diffusion moléculaire dans un tube à géométrie axiale est présentée en annexe 5. Le débit d'échantillonnage (D_{ech}) est donné par la relation suivante :

$$D_{ech} = D \times \frac{\pi r^2}{l}$$
 Équation I-2

avec *D* le coefficient de diffusion moléculaire du COV dans l'air (m^2/s), *r* le rayon interne du cylindre (m) et *l* la longueur du parcours de diffusion (m). Cette relation montre que le débit d'échantillonnage est directement lié au rayon du tube utilisé. Les tubes commercialisés par la société Perkin-Elmer sont caractérisés par un rayon interne de 5 mm qui conduit à des débits d'échantillonnage de l'ordre du mL/min.

Ce tube a d'abord été développé pour la mesure du benzène (R. H. 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 (V. M. Brown et *al.* 1992).

L'échantillonneur à symétrie radiale - Les échantillonneurs à symétrie radiale (Figure I-6) sont composés d'une cartouche grillagée en acier inoxydable contenant un adsorbant (Tableau I-14). La cartouche est placée à l'intérieur d'une membrane poreuse afin de réguler le débit d'échantillonnage et de limiter l'impact de la vitesse du vent sur la mesure. Le prélèvement des composés s'effectue sur l'ensemble de la surface radiale de la membrane.

Des tubes à diffusion radiale sont commercialisés sous la marque Radiello® par la fondation Salvatore Maugeri (http://www.radiello.it/francais/index_fr.html). Il existe 4 types de membranes commercialisées : code 120, 120-1, 120-2 et 120-3. L'ensemble de ces membranes ont un diamètre de 16 mm et une hauteur de 60 mm. Le code 120 est celui qui est généralement employé, le code 120-1 a les mêmes propriétés que le code 120 mais est opaque à la lumière, ce qui permet le prélèvement des composés photosensibles, le code 120-2

possède un débit de piégeage réduit et le code 120-3 est employé pour piéger les gaz et vapeurs anesthésiques.



Figure I-6 : Photographie (gauche) et schéma (droite) présentant le support et le corps diffusif d'un tube Radiello® (www.atmo-franche-comte.org et www.jle.com)

La théorie du prélèvement d'un échantillonneur à géométrie radiale est présentée en annexe 5. Le débit d'échantillonnage (D_{ech}) est donné par la relation suivante :

$$\mathbf{D}_{\text{\acute{e}ch}} = \mathbf{D} \times \frac{2\pi r}{\ln \frac{\mathbf{r}_d}{\mathbf{r}_a}} \times \mathbf{\Theta}$$
 Équation I-3

avec *D* le coefficient de diffusion moléculaire du COV dans l'air (m²/s) et *r*, r_a et r_d les rayons (m) respectifs du corps diffusif, de la surface adsorbante et de la surface diffusante. Ce système de prélèvement présente un débit d'échantillonnage 10 à 100 fois plus élevé que les tubes à diffusion axiale (10 - 100 mL/min) et permet donc de réaliser des expositions plus courtes. Le tableau I-15 présente les débits d'échantillonnage, le temps maximum d'exposition et l'incertitude à 2 sigmas pour certains COV à 25°C.

Cocheo et *al.* 2009 ont montré que les mesures effectuées avec des tubes Radiello® présentent une bonne répétabilité pour les BTEX (< 10 %), indépendamment de la durée d'échantillonnage. Le LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) (LCSQA 2004) a également publié un rapport d'étude sur les performances des tubes Radiello® qui montre un bon accord entre les débits d'échantillonnage fournis par la fondation Salvatore Maugeri (Tableau I-15) et ceux évalués en chambre d'essai d'émission pour les BTEX (écarts ≤ 8 %). Les limites de détection des tubes Radiello® ont également été déterminées par le LCSQA, avec des valeurs dans la gamme 0,02 - 0,04 µg/m³ pour 7 jours d'échantillonnage (LCSQA 2004).

Quelle que soit la géométrie de l'échantillonneur, les COV prélevés sont thermodésorbés (cartouches d'adsorbants solides) et analysés par CPG ou extraits par désorption chimique (cartouches de 2,4-DNPH) et analysés par HPLC (Brown et *al.* 1992).

Avantages/inconvénients - L'échantillonnage par prélèvement passif conduit à des débits d'échantillonnage faibles de l'ordre du mL/min pour des échantillonneurs axiaux et à la centaine de mL/min pour des échantillonneurs radiaux. Par conséquence, l'échantillonnage est effectué sur des durées d'exposition longues variant de 8 heures à deux semaines en fonction des COV considérés et de l'adsorbant utilisé. Ce type d'échantillonneurs passifs fournit donc

des mesures de concentration moyenne dont la durée d'intégration peut être ajustée afin de fournir des valeurs pertinentes pour estimer l'exposition individuelle. De plus, cette technique de prélèvement est non bruyante et peut donc être utilisée dans des lieux occupés sans occasionner de gêne. Elle ne nécessite pas d'alimentation électrique et le faible coût du matériel permet de multiplier les points de mesure afin de cartographier un environnement (Seethapathy et *al.* 2008).

	Débit d'échantillonnage (mL/min)	Temps maximum d'exposition (jours)	Incertitude à 2 sigma (%)
n-hexane	25,5	7	10,9
Cyclohexane	27,6	7	14,7
n-heptane	25,3	14	7,6
n-octane	24,1	14	13,4
n-nonane	21	14	11,8
n-décane	22,3	14	22,4
n-undécane	12	14	32,7
Benzène	27,8	7	8,3
Toluène	30	14	8,3
Éthylbenzène	25,7	14	9,1
m-xylène	26,6	14	11,3
o-xylène	24,6	14	9,1
p-xylène	26,6	14	11,3
1,2,4- triméthylbenzène	21,9	14	9,6
Styrène	27,1	14	24,0
1,4-dichlorobenzène	22,0	14	9,5
α-pinène	6,4	14	29,5
Limonène	12,8	14	24,8
Trichloroéthylene	27,1	7	9,5
Tétrachloroéthylene	25,4	7	8,9
2-buthoxyéthanol	19,4	14	9,7

Tableau I-15 : Débits d'échantillonnage des cartouches de type Radiello® pour plusieurs COV (source : http://www.radiello.it/francais/cov_term_fr.htm)

II-1-5-Comparaison des différents outils disponibles

Les critères à retenir pour la mesure des COV en air intérieur sont la simplicité d'utilisation (besoin en alimentation électrique, utilisation de gaz, etc.), le coût, la pollution sonore générée, la gamme d'espèces détectées, les limites de détection et la résolution temporelle.

Les deux outils les plus simples d'utilisation et les moins onéreux à mettre en œuvre sont les techniques de prélèvements actif et passif. Les canisters sont également simples à utiliser en intérieur mais les coûts de fonctionnement et d'entretien sont plus élevés. Bien que les analyseurs automatiques permettent un suivi temporel des concentrations, leur complexité de mise en œuvre, leur coût de fonctionnement et la gêne sonore occasionnée sont des obstacles majeurs pour leur utilisation en intérieur.

Les mesures par prélèvements actifs ou passifs permettent la mesure d'une gamme de COV comparable aux canisters et aux analyseurs automatiques. Par rapport au prélèvement actif, les mesures par prélèvement passif nécessitent moins de matériel et n'occasionnent aucune gêne sonore pour les occupants d'un bâtiment. Cependant, le prélèvement passif nécessite des temps de mesure plus long, en raison des débits d'échantillonnage plus faibles, et est caractérisé par une incertitude plus élevée que le prélèvement actif. Le choix entre prélèvements actif et passif dépendra donc du temps que l'on peut consacrer aux prélèvements, de l'ordre de l'heure à plusieurs heures pour un prélèvement actif et de l'ordre du jour à plusieurs jours pour un prélèvement passif.

II-2-Méthodes de mesure des émissions en COV des matériaux

Le taux d'émission d'un COV est une grandeur physique représentant le transfert de masse du COV de la surface du matériau dans l'air environnant. Cette grandeur est exprimée par unité de temps et est normalisée par unité de surface. Le taux d'émission est généralement exprimé en µg/m²/h. Il existe des méthodes normalisées pour la mesure des émissions des matériaux telles que la chambre d'essai d'émission et la cellule d'émission FLEC (Field and Laboratory Emission Cell). Il existe également quelques méthodes de mesure plus récentes, non normalisées, telles que le couplage FLEC-SPME (Solid Phase Micro-Extraction), l'ECMS (Emission Cell for simultaneous Multi-Sampling), le PFS (Passive Flux Sampler) et le PECS (Passive Emission Colorimetric Sensor). Ces différents outils sont présentés dans les paragraphes suivants en exposant le principe de la mesure, les performances analytiques et les avantages et inconvénients des différentes techniques pour l'identification de sources d'émission en air intérieur.

II-2-1-Méthodes normalisées

Il existe deux outils réglementés par une norme internationale, la chambre d'essai d'émission (ISO 16000-9, 2006) et la cellule d'essai d'émission (FLEC) (ISO 16000-10, 2006).

II-2-1-1-La chambre d'essai d'émission

La chambre d'essai d'émission est un dispositif utilisé en laboratoire pour chiffrer les émissions en COV de matériaux de construction, de décoration et d'ameublement. Les chambres d'essai d'émission ont une forme cylindrique, annulaire ou rectangulaire (Figure I-7) et des volumes internes de quelques dizaines de litres.

Ces dispositifs sont utilisés dans des conditions normalisées, proches de celles rencontrées dans les environnements intérieurs (ISO 16000-9, 2006) :

- température : 23 ± 2 °C,
- humidité relative : $50 \pm 5 \%$,
- vitesse de l'air à la surface de l'échantillon : 0.2 ± 0.1 m/s.

L'échantillon à analyser est placé dans la chambre pendant une durée de conditionnement de 3 jours (ISO 16000-9, 2006) afin d'obtenir une émission stable du matériau et de s'assurer que des concentrations stationnaires en COV se soient établies à l'intérieur de la chambre. La concentration d'un COV dans la chambre dépend alors du taux d'émission de ce COV T (µg/m²/h), de la surface du matériau S_{ech} (m²), du volume de la chambre V_{ch} (m³) et du taux de renouvellement de l'air a (h⁻¹):



Figure I-7 : Chambres d'essai d'émission cylindrique (Mines Douai)

Lors de mesures d'émissions, un dispositif de prélèvement actif similaire à celui décrit dans la section II-1-3 est utilisé pour quantifier les concentrations en COV dans l'air de la chambre. Les taux d'émission en COV sont calculés à partir des conditions opératoires de la chambre en réarrangeant l'équation I-4 :

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{C}_{ch} \times \mathbf{a} \times \mathbf{V}_{ch}}{\mathbf{S}_{ech}}$$
Équation I-5

Plusieurs chambres d'essai d'émission ont été comparées lors d'un exercice d'intercomparaison entre 6 laboratoires européens (Yrieix et *al.* 2010). Un matériau identique a été utilisé par chaque laboratoire et les prélèvements ont été effectués après 3 et 28 jours de conditionnement dans la chambre. Les résultats après 28 jours de conditionnement indiquent un coefficient de variation dans la gamme 28 - 46 % pour les COV présents à une concentration comprise entre 6 et 39 μ g/m³. Le coefficient de variation observé pour les aldéhydes est dans la gamme 17 - 24 % pour des concentrations comprises entre 6 et 58 μ g/m³.

La chambre d'émission est largement utilisée pour comparer les émissions de différents matériaux. Par exemple, ce dispositif peut être utilisé dans le cadre de l'étiquetage des matériaux de construction (Section I-5-3). Cette technique n'est cependant pas utilisable sur site et son utilisation pour la mesure des émissions des matériaux déjà installés au sein de bâtiments requiert un prélèvement destructif. De plus, l'utilisation de la chambre d'essai d'émission nécessite une période de conditionnement des matériaux pouvant aller jusqu'à 28 jours pour certains labels, entraînant une demande d'analyse généralement supérieure à l'offre disponible.

II-2-1-2-La cellule d'émission FLEC

La cellule d'émission FLEC est le seul dispositif de mesure transportable, utilisable dans des environnements intérieurs, dont l'utilisation est normalisée (ISO 16000-10, 2006). La cellule est circulaire (Figure I-8) avec un diamètre interne de 150 mm et un volume de 35 mL. L'échantillon à examiner constitue le fond de l'appareillage et les matériaux à tester doivent donc présenter une surface plane et homogène. Lorsque le matériau présente une surface irrégulière ou que sa forme est inadaptée pour exposer la cellule, celui-ci est placé dans un support d'éprouvette d'essai et la FLEC est posée sur l'éprouvette.



1 : entrée d'air, 2 : sortie d'air, 3 : rainure, 4 : matériau d'étanchéité, 5 : fente Figure I-8 : Schéma (gauche) et photographie (droite) de la cellule FLEC

Un débit régulé d'air épuré de plusieurs centaines de mL/min à plusieurs L/min est injecté à la circonférence de la cellule tandis que le prélèvement s'effectue au centre de celle-ci (Clausen et *al.* 2010). De façon similaire à la chambre d'essai d'émission, les mesures sont effectuées dans des conditions normalisées typiquement rencontrées dans les environnements intérieurs (ISO 16000-10, 2006) :

- température : 23 ± 2 °C,
- humidité relative : $50 \pm 5 \%$
- vitesse de l'air à la surface de l'échantillon compris entre 0,003 et 0,3 m/s.

Le taux d'émission d'un COV est déterminé à partir de la concentration mesurée à la sortie de la cellule en appliquant l'équation I-6. La concentration peut être mesurée par exemple avec un dispositif d'échantillonnage actif (Section II-1-3).

$$T = \frac{C_{FLEC} \times D}{S_{FLEC}}$$
 Équation I-6

où C_{FLEC} est la concentration du COV en sortie de la cellule ($\mu g/m^3$), D le débit d'air injecté (m^3/h) et S_{FLEC} la surface échantillonnée (0,177 m²).

Il est intéressant de noter qu'en raison du faible volume interne de la cellule, les conditions de débit utilisées pour obtenir une vitesse de l'air comparable à celle de la chambre d'émission conduisent à un renouvellement de l'air de 200 à 600 h⁻¹ (Wolkoff et *al.* 2005).

Le taux de renouvellement de l'air (*a*) plus élevé à l'intérieur de la cellule FLEC est compensé par un taux de charge (S/V) lui aussi plus élevé, ce qui conduit à des concentrations stationnaires en COV proches de celles rencontrées en chambre. Afin d'obtenir des mesures de taux d'émission similaires pour un même matériau avec une cellule FLEC et une chambre d'essai d'émission, il est alors nécessaire de s'assurer que le rapport (S/V)/*a* est identique entre les deux systèmes car d'après la première loi de Fick (Chapitre 2, section I-1) le taux d'émission dépend de la concentration stationnaire en COV. Il est cependant important de noter que la hauteur de la couche limite de diffusion à l'intérieur de la cellule FLEC est vraisemblablement négligeable par rapport à la chambre d'essai d'émission pour un même rapport (S/V)/*a*. Ce point pourrait conduire à des émissions différentes à l'intérieur des deux systèmes. Néanmoins, des études ayant comparé les résultats obtenus en chambre d'émission et en FLEC indiquent des taux d'émission mesurés similaires avec les deux méthodes (Bagda 1996; Risholm-Sundman 1999; Risholm-Sundman et *al.* 1999).

Les coefficients de variation observés pour des mesures FLEC ont également été déterminés en analysant les émissions de formaldéhyde de plusieurs matériaux dans des conditions standardisées (ISO 16000-10 2006). Ces coefficients varient de 6 à 12 % et sont présentés dans le tableau I-16 (Risholm-Sundman 1999).

Matériau	Nombre de prélèvements	Taux d'émission moyen (µg/m²/h)	Coefficient de variation (%)
Panneau de fibre de bois	4	60	5,7
Panneau de fibre de bois #1	6	100	6,8
Panneau de fibre de bois #2	6	180	5,5
Panneau de fibre de bois #3	4	110	7,4
Panneau de fibre de bois #4	4	90	9,7
Film décoratif	4	400	5,9
Panneau de bois	12	50	11,7

Tableau I-16 : Coefficients de variation observés pour des mesures d'émission en HCHO avec la FLEC (Risholm-Sundman 1999)

Le déploiement de la cellule FLEC nécessite une source d'air épuré (générateur ou bouteille), une pompe et un régulateur de débit, et nécessite donc une source d'alimentation électrique. Une étude exhaustive des sources d'émission dans un environnement intérieur, où 30 à 60 sources d'émission liées aux matériaux de construction et d'ameublement sont généralement présentes (Chapitre 2), demandera soit d'utiliser successivement la cellule FLEC sur l'ensemble des surfaces, à raison de plusieurs heures d'échantillonnage par surface, soit d'employer plusieurs cellules FLEC, augmentant la complexité et le coût de l'intervention. Il est donc difficile d'employer ce type de dispositifs pour une étude exhaustive des sources d'émission en air intérieur.

Ces contraintes sont à l'origine du faible nombre de surfaces échantillonnées (entre 3 et 5) durant les études réalisées au sein d'environnements intérieurs, ainsi que de l'absence de réplicas (ASPA 2011; ASPA 2012; Pejtersen et *al.* 2001; Missia et *al.* 2010; Wolkoff et *al.* 1995; Risholm-Sundman 1999; Jarnstrom et *al.* 2007). Il existe donc un réel besoin de nouveaux outils métrologiques, simples d'emploi et peu coûteux, afin de multiplier le nombre des mesures qui permettront un diagnostic approfondi des sources d'émission sur site.

II-2-2-Méthodes de mesure alternatives des taux d'émission

Les techniques d'analyse décrites ci-dessous ne sont pas normalisées et s'appuient sur l'échantillonnage passif des émissions d'un matériau. Le principe est basé sur la diffusion des molécules de COV émises par la surface du matériau à l'intérieur d'un volume d'air statique isolé de l'air ambiant (la cellule d'exposition) jusqu'à un support de piégeage. Les COV piégés sont ensuite sélectivement quantifiés en différé au laboratoire. Dans la suite de ce manuscrit, les termes « échantillonneur » ou « préleveur » désignent le couplage d'une cellule d'exposition à un substrat de piégeage.

II-2-2-1-Le couplage FLEC-SPME

La micro-extraction sur phase solide (SPME : Solid Phase Micro-Extraction) est une technique d'échantillonnage initialement développée pour l'analyse de COV à l'état de traces dans l'eau. Cette technique s'est étendue à l'analyse des sols, des boissons et aux analyses de l'air ambiant (http://www.techniques-ingenieur.fr/). La SPME est composée d'une fibre de silice fondue d'une longueur de 1 cm et de quelques µm d'épaisseur. Cette fibre est rétractable dans un piston en acier inoxydable (Figure I-9). Lors d'une mesure, la fibre est

placée dans le milieu à échantillonner pour une durée de prélèvement de quelques minutes. La fibre est ensuite insérée dans l'injecteur d'un CPG afin de thermodésorber et d'analyser les composés piégés à sa surface.

Le couplage FLEC-SPME est une technique de mesure, développée dans le cadre de la thèse de Jérôme Nicolle (Nicolle 2009) à l'école des Mines d'Ales. Ce système se compose d'une cellule FLEC dans laquelle est insérée une fibre SPME. La cellule FLEC, posée sur le matériau à analyser, est balayée avec de l'air épuré durant quelques secondes puis isolée en fermant les vannes pour une durée de 45 minutes afin d'atteindre un équilibre d'émission. La fibre est ensuite insérée dans la cellule pour un prélèvement passif sur une durée d'environ 20 minutes. Les COV adsorbés sur la fibre sont analysés par GC/FID/MS (Nicolle 2009). Cette technique d'analyse permet d'obtenir les concentrations d'émission des COV ciblés dans la cellule FLEC, dont les valeurs dépendent des taux d'émission.



Figure I-9 : Couplage FLEC-SPME (Nicolle 2009)

Les limites de quantification (10 σ) données dans le tableau I-17 sont comprises entre 2 et 48 μ g/m³ et les coefficients de variation entre 9 % (phénol) et 28 % (acide acétique).

		2
VOC Families	VOCs of reference	$LOQ (\mu g m^{-3})$
Monocyclic aromatic	Toluene	30
hydrocarbons + others	Styrene	2
Aliphatic hydrocarbons	n-Decane	5
Terpenes	α-Pinene	3
	Ethanol	36
Alcohols	Butanol	14
	2-Ethyl-1-hexanol	8
Aldabridas	Hexanal	7
Aldellydes	Benzaldehyde	7
	Acetone	36
Ketones	Methyl vinyl ketone	12
	Cyclohexanone	48
Acids	Acetic acid	4
Esters and Lactones	Methyl metacrylate	2

 Tableau I-17 : Limites de quantification en COV obtenues avec la FLEC-SPME (Nicolle 2009)

Le couplage FLEC-SPME a été utilisé au sein d'un immeuble de bureaux nouvellement construits (Nicolle 2009). Sept matériaux répartis dans deux bureaux et un auditorium ont été échantillonnés et 41 COV ont été détectés. Au sein de l'auditorium, les matériaux testés étaient une table (gamme de concentrations : LQ - 1726 μ g/m³), un bureau (LQ - 681 μ g/m³), le sol (LQ - 584 μ g/m³) et un mur (LQ - 4431 μ g/m³), le mur étant le plus émetteur quelle que soit la famille chimique des COV considérés.

Cette technique de mesure permet un prélèvement et une analyse simultanée de plusieurs COV issus des émissions d'un matériau. Cependant, la méthode employée nécessite les mêmes équipements et investissement que la cellule FLEC (bouteille d'air épuré, pompe, régulateur de débit), ce qui limite le nombre de mesures possibles et rend son utilisation difficile sur site. De plus, les taux d'émission ne sont pas directement mesurés et seules des valeurs de concentrations « d'émission » sont reportées.

II-2-2-2-Passive Flux Sampler (PFS)

Les échantillonneurs passifs ont été initialement développés pour la mesure des émissions en phtalates (Fujii et *al.* 2003), en aromatiques et terpènes (Shinohara et *al.* 2009) et en composés carbonylés (Shinohara et *al.* 2007; Shinohara et *al.* 2009; Blondel 2010).

Ce type d'échantillonneur est constitué d'une boîte de pétri (Figure I-10) dont les dimensions sont reportées dans le tableau I-18.



Figure I-10 : PFS développés pour la mesure des émissions en composés carbonylés (gauche) et en aromatiques et terpènes (droite) (Shinohara et *al.* 2009)

PFS phtalates (Fujii et al. 2003) - Cet échantillonneur contient un disque de charbon actif qui est exposé aux émissions du matériau sur une durée de 2 ou 4 jours. Les phtalates adsorbés sur le charbon actif sont ensuite extraits avec du toluène et quantifiés par GC/MS. Une limite de détection du GC/MS d'environ 5,0 μ g/m³, définie comme étant la concentration à laquelle le rapport signal sur bruit est égal à 3, a été obtenue à partir de solutions d'étalonnage liquides contenant les 9 phtalates étudiés (Tableau I-18). Les résultats obtenus lors d'une exposition de ce préleveur sur trois matériaux (cuir synthétique, papier peint, plancher en vinyl) à des températures comprises entre 20 et 80°C montrent que le phtalate de bis (2-éthylhexyle) et le phthalate de dibutyle sont les COV émis majoritairement par les 3 matériaux aux trois températures.

Les résultats obtenus à une température de 80°C sur le cuir synthétique ont ensuite été utilisés afin d'estimer la concentration qui résulterait de l'émission des sièges et du tableau de bord dans l'habitacle d'une voiture exposée au soleil. La concentration calculée de 2000 μ g/m³ en diéthylhexyl phthalate est supérieure à la valeur limite de 120 μ g/m³ recommandée par le ministère japonais de la santé (Fujii et *al.* 2003).

PFS composés carbonylés (Shinohara et al. 2007; Shinohara et al. 2009; Blondel 2010) - Pour la mesure des émissions en composés carbonylés, un filtre en fibre de verre imprégné de 2,4-DNPH est placé au fond du préleveur (Figure I-10) qui est ensuite exposé sur un matériau pour une durée de 2 à 8 heures. La réaction de la 2,4-DNPH avec les composés carbonylés forme des hydrazones stables comme le montre le schéma réactionnel de la Figure I-11. Suite à l'exposition du préleveur, les hydrazones formées sont extraites avec de l'acétonitrile et quantifiées par HPLC/UV à 365 nm.



Figure I-11 : Réaction chimique de formation des hydrazones impliquant les composés carbonylés et la 2,4-DNPH

Cet échantillonneur a principalement été utilisé pour la mesure des émissions en formaldéhyde. La précision de mesure reportée par Shinohara et *al.* (2007) est de 8,3 %, pour un taux d'émission non indiqué, et la limite de détection a été estimée à 3,7 et 0,9 μ g/m²/h pour des durées d'exposition respectives de 2 et 8 heures. La limite théorique du taux d'émission maximale mesurable avec ce préleveur dépend de la masse totale de formaldéhyde pouvant être prélevée. Celle-ci est égale à 1500 mg/m²/h pour une durée d'exposition de 2 heures (Shinohara et *al.* 2007). Shinohara et *al.* considèrent que l'émission est limitée par le transfert de masse au sein du matériau et calculent un taux d'émission *T* (μ g/m²/h) à partir de la masse prélevée *m* (μ g), de la surface échantillonnée *S* (m²) et du temps d'exposition *t* (h):

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{S} \times \mathbf{t}}$$
Équation I-7

Référence	Espèces visées	Diamètre interne (mm)	Hauteur interne (mm)	Durée d'exposition (h)	LD ou MB (µg/m²/h)	Précision
	Phtalate de diéthyle					12 % *
	Phthalate de diisobutyle					2 % *
	Phthalate de dibutyle					6 % *
	Phtalate de dipropyle				LD < 5,0	
Equip of $al (2003)$	Phtalate de dipentyle	51	14	2 ou 1 jours	µg/IIIL	
Fujii et <i>ui</i> . (2003)	Phalate de benzyle et de n-	51	14	2 0u 4 jours	dans le solvant	
	butyle				après élution)	non calculé
	Phtalate de diheptyle				apres clution)	
	Phtalate de dicyclohexyle					
	Phtalate de bis (2-éthylhexyle)					
Shinohara et al. (2007)	Formaldéhyde	36 mm	10 mm	2 8	LD : 3,7 LD : 0,9	8,3 % *
	Formaldéhyde				MB : 16,5	
	Acétaldéhyde				MB: 1.0	
	Acétone				N/A	
	Toluène				MB : 9,1	
	Éthylbenzène				MB:1,6	
	m-p-xylènes				MB:1,3	
Shinohara et al. (2009)	o-xylène	36 mm	10 mm	4,3	MB: 0,8	8 % pour les outres COV *
	α-pinène				MB:1,4	6 % pour les autres COV *
	1,3,5-triméthylbenzène				MB: 0,2	
	1,2,4-triméthylbenzène				MB: 0,7	
	Décane				MB: 0,8	
	p-dichlorobenzène				MB:1,4	
	Limonène				MB:1,4]
Blondel (2010)	Formaldéhyde	35,4 mm	20 mm	6 heures	LD : 1,2	8 % à 100 μg/m ² /h

Tableau I-18 : Caractéristiques des Passive Flux Samplers (PFS)

LD : limite de détection

MB : mesure la plus basse reportée * : Le taux d'émission correspondant à la précision reporté n'est pas indiqué par les auteurs

Le PFS est conçu afin que le processus limitant l'émission soit la diffusion dans le matériau et présente donc une faible longueur de diffusion dans l'air (10 mm). Un exercice de comparaison entre ce PFS et la chambre d'essai d'émission indique que les valeurs mesurées par le PFS sont supérieures d'environ 25 % à celles mesurées en chambre (Shinohara et *al.* 2007). Les raisons invoquées par les auteurs pour expliquer ce désaccord sont une hétérogénéité des émissions du matériau et la possibilité que l'émission soit en partie limitée par la diffusion des COV dans la phase gazeuse (Chapitre 2).

Plus récemment, un PFS a été développé à Mines Douai pour la mesure des émissions en formaldéhyde au travers de la thèse d'Alodie Blondel (2010). Ce PFS a un diamètre interne similaire à celui de Shinohara et *al.* (2007) mais une hauteur de prélèvement (20 mm) deux fois plus importantes. Dans ce travail, il a été montré que les émissions sont limitées à la fois par la diffusion dans le matériau mais aussi par la diffusion en phase gazeuse à une hauteur de prélèvement proche de celle utilisée par Shinohara et *al.* (2007). La hauteur de prélèvement a donc été augmentée afin de s'affranchir de la diffusion dans le matériau et d'échantillonner des émissions limitées uniquement par la diffusion en phase gazeuse où la masse collectée est inversement proportionnelle à la hauteur de prélèvement et linéairement dépendante du taux d'émission (Chapitre 2). Le taux d'émission peut être représenté par l'équation suivante :

$$T = K \frac{m}{t}$$
 Équation I-8

où K est une constante déterminée par étalonnage de l'échantillonneur, m la masse de COV prélevée (µg) et t la durée d'exposition (h). K est une fonction de la surface échantillonnée, de la hauteur interne de l'échantillonneur, de la hauteur de la couche de mélange au-dessus du matériau et du coefficient de diffusion de l'espèce ciblée en phase gazeuse (Chapitre 2).

Des mesures ont été effectuées sur quatre matériaux (*T* dans la gamme 22 - 250 μ g/m²/h) à 8 hauteurs de prélèvement différentes (5 à 60 mm) afin de déterminer la hauteur minimale pour que l'émission en formaldéhyde soit limitée par la diffusion en phase gazeuse (Blondel 2010). La hauteur déterminée est de 20 mm.

Une courbe d'étalonnage permettant de déterminer la constante K de l'équation I-8 a également était construite sur la base de mesures réalisées en chambre d'essai d'émission (Chapitre 2, section I-4). Dix matériaux ont été sélectionnés afin de couvrir une gamme d'émissions similaire à celle observée pour les matériaux de construction (21 - 413 μ g/m²/h) (Blondel 2010; Blondel et *al.* 2010). Le PFS développé lors de cette thèse présente une limite de détection de 1,2 μ g/m²/h et une répétabilité 8 % pour un taux d'émission de 100 μ g/m²/h. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par Shinohara et *al.* (2007) (Tableau I-18).

Le PFS de Mines Douai a ensuite été déployé dans trois chambres d'étudiant, pour un total de 24 mesures sur site (Blondel 2010; Blondel et *al.* 2011). Les taux d'émission mesurés se situent dans une fourchette de valeurs comprises entre 1 et 15 μ g/m²/h, avec une exception pour un élément de literie en bois (87,3 μ g/m²/h). Les résultats obtenus ont permis d'identifier les sources de formaldéhyde les plus importantes et de tester un modèle de prédiction de la concentration en formaldéhyde dans une pièce à partir des taux d'émission mesurés et du taux de renouvellement de l'air.

PFS aromatiques & terpènes (Shinohara et *al.* 2009) - Cet échantillonneur présente une géométrie identique à celle utilisée pour le formaldéhyde par Shinohara et *al.* (2007) et contient du Carbotrap B® fixé avec une grille au fond de la cellule d'exposition (Figure I-10). Suite à l'exposition du préleveur, l'adsorbant solide est reconditionné afin d'être thermodésorbé et analysé par GC/MS. L'article ne précise pas la procédure employée afin de reconditionner le Carbotrap B®, mais le dispositif de thermodésorption utilisé (Perkin-Elmer ATD400) requiert l'utilisation de tubes en inox. Le Carbotrap B® doit donc être reconditionné dans des tubes avant analyse. Les limites de détection ne sont pas indiquées, mais doivent être inférieures aux taux d'émission mesurés les plus faibles annotés MB (Mesure la plus Basse reportée) dans le tableau I-18. Les taux d'émission les plus faibles sont $1,0 \mu g/m^2/h$ pour l'acétaldéhyde et $0,3 \mu g/m^2/h$ pour le 1,3,5-triméthylbenzène.

Les utilisations de ce PFS et de celui développé par Shinohara et *al.* (2007) pour les composés carbonylés ont été peu documentées. A notre connaissance, le seul exemple d'application publié dans la littérature concerne un studio tokyoïte de 23 m² où les PFS ont été exposés sur une durée de 4,3 heures. Les résultats présentés dans le tableau I-19 montrent que les deux COV majoritairement émis sont le formaldéhyde et le toluène pour l'ensemble des matériaux échantillonnés. Bien que le nombre de matériaux échantillonnés lors de cette étude soit restreint, ce travail montre qu'il est possible de quantifier *in-situ* les émissions d'un nombre important de COV à l'aide de 2 PFS simples d'utilisation et peu coûteux.

	Flux* [µg/m²/h]						
	Carpet	Ceiling	Closet	Door	Flooring	Desk	Wall
Formaldehyde	83.1	62.2	57.1	21.5	16,5	125	34.6
Acetaldehyde	2.50	2,02	2.14	1.18	1.44	3.61	0.959
Acetone	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Toluene	72.3	80.0	40.7	45.1	9.09	24.6	20.5
Ethylbenzene	12.2	2.14	5.88	6.60	1.64	3.86	3.30
m,p-Xylene	9.52	1.76	4.70	5.50	1.25	3.01	2.61
o-Xylene	6.61	1.24	3.26	4.05	0.840	2.07	1.86
Alpha-pinene	12.1	1.43	7.92	6.08	2,20	3.80	3.53
1,3,5-Trimethylbenzene	1.70	0.289	0.786	0.887	0.195	0.521	0,486
1,2,4-Trimethylbenzene	6.28	1.04	2.62	3.05	0.72	1.91	1.77
Decane	11.1	1.45	2.67	3.86	0.84	2.29	2.51
p-Dichlorobenzene	14.7	1.87	7.25	7.73	1.39	4.08	4.42
Limonene	14.2	1.38	3,58	5.94	1.92	4.39	3.65
Area [m ²]	8.93	9.92	5.20	1.44	1.00	1.00	20.0

Tableau I-19 : Mesures PFS dans un studio tokyoïte (Shinohara et al. 2009)

II-2-2-3-Emission Cell for Simultaneous Multi-Sampling (ECSMS)

L'ECSMS (Figure I-12) est composée d'une cloche en acier inoxydable recouvrant une surface de 94,6 cm² et dont le volume est de 300 cm³ (Yamashita et *al.* 2010). Le dispositif est muni d'un joint en polyéthylène à sa base et un poids est placé sur la cellule d'exposition durant le prélèvement afin d'assurer une bonne étanchéité avec le matériau. La cellule de prélèvement contient une cartouche de prélèvement passif de géométrie radiale, remplie de silice imprégné de 2,4-DNPH pour le piégeage des composés carbonylés. La cartouche est maintenue dans la cloche à l'aide d'un aimant. Cet échantillonneur a principalement été développé pour la mesure des émissions de formaldéhyde, mais des tests ont aussi été effectués en laboratoire pour l'acétaldéhyde, l'acétone et l'hexanal.



Figure I-12 : Schéma de l'échantillonneur ECSMS (Yamashita et al. 2010)

Ce dispositif a été testé en laboratoire sur un meuble en aggloméré (Yamashita et *al.* 2010). Quatre séries de mesure des émissions en formaldéhyde, effectuées à différentes hauteurs de prélèvement (6, 11, 16 et 21 mm), ont montré que la masse collectée était indépendante de la hauteur. Ces résultats contrastent avec ceux obtenus par Blondel (Blondel 2010; Blondel et *al.* 2010) qui montrent que la masse de formaldéhyde collectée dépend de la hauteur de prélèvement entre 5 et 20 mm. Le désaccord observé peut être dû aux différences liées à la géométrie et au prélèvement.

La répétabilité des mesures varie de 6 à 10 % pour une gamme de taux d'émission de 24 à 213 μ g/m²/h. La limite de détection (3 σ) indiquée pour la chaine analytique HPLC est de 0,023 ng pour le formaldéhyde.

L'ECSMS a été déployé sur site en 2006 (Yamashita et *al.* 2011) pour la mesure des émissions en formaldéhyde dans des environnements pollués (concentrations en formaldéhyde variant de 56 à 143 μ g/m³). L'échantillonneur a été déployé sur 9 matériaux dans plusieurs salles d'une école et dans un pavillon. Cette étude a montré par exemple qu'un casier de rangement, le plafond et le sol contribuaient à plus de 78 % de l'émission totale en formaldéhyde dans une salle de classe. Ce préleveur permet de couvrir une grande surface du matériau et de réduire l'impact d'émissions hétérogènes sur la mesure. Cependant, ce préleveur peut s'avérer difficile à positionner sur un mur ou un plafond en raison de sa géométrie et de son poids.

II-2-2-4-Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS)

Le PECS (Shinohara et *al.* 2008) est constitué d'une boîte en polyéthylène téréphtalate dont les dimensions internes sont un diamètre de 18 mm et une hauteur de 1,6 mm (Figure I-13). Au centre de la boîte, un orifice de 5 mm de diamètre permet de placer une feuille imprégnée d'enzyme réagissant avec le formaldéhyde et dont le produit de la réaction est rouge. L'activité enzymatique n'étant pas stable sans la présence d'eau, un filtre en fibres de verre est nécessaire afin de conserver le substrat réactionnel dans un milieu humide. Une mesure de la réflectance du substrat de piégeage à une longueur d'onde de 540 nm permet de déterminer, avec une courbe d'étalonnage, le taux d'émission en formaldéhyde d'un matériau suite à une exposition de 30 minutes.



Figure I-13 : PECS pour la mesure d'émissions en formaldéhyde. Photographie (gauche) et schéma (droite) (Shinohara et *al.* 2008)

Les réactifs impliqués dans le piégeage du formaldéhyde sont le dinucléotide adénine nicotinamide (NAD) et le 2-(p-iodophenyl)-3-(p-nitrophényl)-5-phényltétrazolium chloride (INT) (Figures I-14 et I-15). Les catalyseurs de la réaction sont le formaldéhyde déshydrogénase et la diaphorase. Le formazan est le produit de réaction générant la coloration rouge.



Figure I-14 : NAD⁺ (à gauche) et INT (à droite)



Shinohara et *al.* (2008) ont montré que la réflectance du substrat de piégeage varie linéairement avec la concentration d'une solution de formaldéhyde directement injectée (40 μ L) dans le préleveur. Un écart à la linéarité est néanmoins observé à partir d'une concentration de 28 μ g/mL. La précision de la mesure dans la gamme 1 - 28 μ g/mL (N= 7) est inférieure à 10 %, la précision du photomètre lors de la mesure du même préleveur (N= 4) étant inférieure à 6 %.

Une courbe d'étalonnage a été obtenue en exposant plusieurs échantillonneurs pendant 30 minutes sur 12 plaques d'aggloméré dont les taux d'émission ont été préalablement mesurés par la méthode du dessiccateur (JIS A1 460) et par la méthode de la chambre d'essai d'émission (ISO 16009). Une courbe d'étalonnage linéaire a été reportée pour des émissions inférieures à 38 μ g/m²/h et une courbe d'étalonnage polynomiale du second degré pour des émissions supérieures. La limite de détection (3 σ) calculée à partir de la courbe d'étalonnage est égale à 3,1 μ g/m²/h. A notre connaissance, aucune publication ne mentionne un essai sur site avec cet échantillonneur.

II-2-3-Comparaison des différents outils disponibles

Un bilan des différents outils de mesure des émissions en COV est disponible dans le tableau I-20. Malgré leur utilisation intensive au sein des laboratoires d'analyse, les méthodes normalisées demandent un investissement conséquent et sont difficilement applicables pour des mesures *in-situ*. La chambre d'essai d'émission est une technique destructive puisqu'elle

nécessite la découpe d'un échantillon qui sera analysé en laboratoire et la FLEC, bien que transportable, nécessite une source d'alimentation électrique et une alimentation en air épuré.

Des méthodes de mesure alternatives, basées sur le prélèvement passif des émissions, ont été proposées dans la littérature et apparaissent prometteuses pour le diagnostic de sources d'émission en air intérieur. Ces outils de mesure ne nécessitent ni énergie électrique, ni alimentation en gaz. Parmi les échantillonneurs présentés ci-dessus, le plus abouti est le PFS de Blondel (2010) pour la mesure des émissions en formaldéhyde, celui-ci ayant été testé sur de multiples matériaux en laboratoire et dans des bâtiments (Blondel 2010; Blondel et *al.* 2011)

Cet état des lieux montre qu'il existe un manque d'outils analytiques, peu coûteux et facilement transportables, pour la mesure des émissions en COV des matériaux de construction et d'aménagement.

Outil	Espèces visées	Employé pour des mesures sur site	Durée d'exposition	LD ou MB	Précision	
Chambre d'émission	Dépend de l'adsorbant utilisé pour le prélèvement actif	Non	Variable	N/A	17 - 46 %	
Cellule FLEC	Dépend de l'adsorbant utilisé pour le prélèvement actif	Oui	Variable	N/A	6 - 12 %	
	Phtalate de diéthyle			LD analytique < 5,0 mg/mL	12 % *	
PFS phtalates	Phthalate de diisobutyle	Oui	2 et 4 jours	LD analytique < 5,0 mg/mL	2 % *	
	Phthalate de dibutyle			LD analytique < 5,0 mg/mL	6 % *	
PFS formaldéhyde Shinohara	Formaldéhyde	Oui 2 et 8 heures pré		LD= $3.7 \ \mu g/m^2/h$ pour 2 heures de prélèvement et $0.9 \ \mu g/m^2/h$ pour 8 heures de prélèvement	8,3 % *	
PECS	Formaldéhyde	Oui	30 minutes	$3,1 \mu g/m^2/h$	< 10 % *	
	Acétaldéhyde			MB= 1,0 $\mu g/m^2/h$		
	Acétone			Non détecté durant l'étude		
	Toluène		255 minutos	$MB=9,1 \ \mu g/m^2/h$		
	Éthylbenzène			$MB = 1,6 \mu g/m^2/h$		
	m-p-xylènes			MB= 1,3 μ g/m ² /h		
PFS autres COV	o-xylène	Oui		$MB = 0.80 \ \mu g/m^2/h$	6%*	
Shinohara	α-pinène	Our	255 minutes	MB= 1,4 $\mu g/m^2/h$	0 70	
	1,3,5-triméthylbenzène			$MB = 0.25 \ \mu g/m^2/h$		
	1,2,4-triméthylbenzène			$MB = 0.7 \ \mu g/m^2/h$		
	Décane			$MB = 0.8 \ \mu g/m^2/h$		
	p-dichlorobenzène			$MB=1,4 \ \mu g/m^2/h$		
	Limonène			$MB = 1.4 \ \mu g/m^2/h$		

Tableau I-20 : Bilan des différents outils pour la mesure de taux d'émission

LD : limite de détection

MB : mesure la plus basse reportée

* : Le taux d'émission correspondant à la précision reporté n'est pas indiqué par les auteurs

Outil	Espèces visées	Employé pour des mesures sur site	Durée d'exposition	LD	Précision
	Toluène			$10 \mu g/m^3 *$	
	Styrène			$0,7 \mu g/m^3 *$	
	n-décane			$1,8 \mu g/m^3 *$	
	α-pinène			$1,0 \mu g/m^3 *$	
	Éthanol			$12,0 \mu g/m^3 *$	
	Butanol		45 min d'équilibrage + 20 minutes de prélèvement	$5,0 \mu g/m^3 *$	
	2-éthyl-1-hexanol			2,8 µg/m ³ *	
FLEC-SPME	Hexanal	Oui		$2,4 \mu g/m^3 *$	9 % - 28 %
	Benzaldéhyde			$2,4 \mu g/m^3 *$	
Acétone 3-butène-2-one		Γ	12,0 μg/m ³ *		
	3-butène-2-one		-	3,9 μg/m ³ *	
	Cyclohexanone			16 μg/m ³ *	
	Acide acétique			$1,4 \mu g/m^3 *$	
	Méthacrylate de			$0.6 u a/m^3 *$	
	méthyle			0,0 μg/11	
PFS formaldéhyde Blondel	Formaldéhyde	Oui	6 heures	LD= 1,2 μ g/m ² /h	8 % à 100 µg/m²/h
ECSMS	Formaldéhyde	Oui	6 heures	N/A	6,4 % - 9,5 %

Tableau I-20 (suite) : bilan des différents outils pour la mesure de taux d'émission

LD : limite de détection

* : la limite de détection indiqué correspond à une concentration d'exposition

III Présentation du travail de thèse

Dans un contexte où la qualité de l'air intérieur est devenue un véritable enjeu de santé publique, la surveillance obligatoire de la QAI dans les ERP, ainsi que ses modalités de fonctionnement, ont été mis en place par les décrets n°2011-1727, 2011-1728 et 2012-14. Le décret 2011-1728 stipule qu'en cas de dépassement de valeurs de référence pour les concentrations en benzene et formaldéhyde, le propriétaire ou l'exploitant sera tenu de faire réaliser une expertise afin d'identifier les sources de pollution et d'y remédier. Cependant, peu d'outils sont disponibles pour une identification *in-situ* des sources de pollution et il apparait important de combler ce manque.

Cette thèse CIFRE a été financée par l'entreprise Tera Environnement afin de poursuivre les travaux de recherche réalisés dans le cadre de la thèse d'Alodie Blondel (2010) qui ont conduit au développement et la qualification d'un échantillonneur passif de type PFS pour la mesure des émissions en formaldéhyde de matériaux de construction. I-Objectifs

Les objectifs de ce travail ont été de développer et de tester de nouveaux préleveurs PFS, faciles d'utilisation et peu coûteux, permettant la réalisation d'études de diagnostic de sources d'émission dans différentes typologies de bâtiments. Il s'agit de proposer d'une part des outils pour la mesure des émissions des matériaux de construction et d'ameublement, et d'autre part, de tester une procédure d'analyse des données d'émission permettant d'estimer l'impact des matériaux de construction sur la QAI.

Le travail de thèse se décline en trois parties :

- développer des échantillonneurs passifs de type PFS pour la mesure des émissions en COV de matériaux de construction,
- déployer ces outils lors de campagnes de mesures afin de documenter les émissions des matériaux de construction et d'identifier certains déterminants de la pollution de l'air intérieur,
- évaluer la pertinence d'un modèle d'équilibre des masses pour tester l'efficacité de stratégies de réduction des concentrations en polluants en air intérieur.

II-Méthodologie appliquée

Développement et validation de préleveurs passifs en laboratoire - Plusieurs préleveurs ont été développés afin de couvrir l'ensemble des COV listés dans le tableau I-21. Ces COV ont été sélectionnés sur la base des composés réglementés par l'étiquetage des matériaux (Section I-5-3). Il est intéressant de noter que l'ensemble de ces composés présentent des risques sanitaires importants (Tableau I-4).

Famille chimique	COV	Échantillonneur	
	Formaldábyda	PFS-DNPH	
Composés Carbonylés	ronnaidenyde	PFS-Fluoral-P	
	Acétaldéhyde	PFS-DNPH	
Aromatiques	Benzène	PFS-Carbograph 4	
	Toluène	PFS-Carbograph 4	
	Éthylbenzène	PFS-Carbograph 4	
	Xylène	PFS-Carbograph 4	
	Styrène	PFS-Carbograph 4	
	1,2,4-triméthylbenzène	PFS-Carbograph 4	

Tableau I-21 : Liste des COV ciblés pour le développement de préleveurs passifs

Trois échantillonneurs différents permettent de couvrir l'ensemble des composés listés dans le tableau I-21. L'utilisation du PFS-DNPH développé à Mines Douai pour la mesure des émissions en formaldéhyde (Blondel et *al.* 2010) a été étendu à l'acétaldéhyde. Deux autres préleveurs de type PFS ont été développés pour (i) une mesure colorimétrique des émissions en formaldéhyde (PFS-Fluoral-P) et (ii) la mesure des émissions en COV aromatiques (PFS-Carbograph 4).

Déploiement des échantillonneurs lors de campagnes de mesures in-situ - Les différents PFS ont été déployés lors de campagnes de mesures dans des logements neufs construits dans la région du Nord-Pas-de-Calais et des ERP accueillant des enfants sur l'ensemble du territoire français. Ces campagnes ont permis de (i) tester les PFS en conditions réelles sur sites, de (ii) tester une procédure d'identification des émissions propres aux matériaux de construction, et (iii) de quantifier la contribution des matériaux échantillonnés à l'émission totale en polluants issue du bâti et de l'aménagement.

Évaluation d'un modèle d'équilibre des masses - Les données obtenues pendant les campagnes de mesures ont été utilisées afin de tester un modèle permettant d'estimer la réduction des concentrations qui serait obtenue pour différents scénarios d'amélioration de la QAI (augmentation du renouvellement de l'air et remplacement ou retrait des matériaux émetteurs).

III-Originalité de ce travail

L'originalité de ce travail vient d'une part de la mise au point et de l'essai d'un préleveur permettant une mesure du taux d'émission en formaldéhyde sans analyse différée au laboratoire. D'autre part, peu de préleveurs passifs, simples d'utilisation, ont été développés pour la mesure de composés autre que le formaldéhyde. Ce travail répond à ce manque.

Pour la qualification des PFS-Carbograph 4, il a été nécessaire de modifier le mode opératoire pour l'étalonnage en utilisant des films polymères dopés en COV. Le dopage de tels matériaux n'avait jusqu'ici était effectué que pour le toluène, mais ce travail a montré sa faisabilité avec d'autres hydrocarbures. Ce type de dopage pourrait permettre à terme de réaliser des matériaux de référence aux taux d'émission contrôlés et connus. Le déploiement de ces échantillonneurs dans un nombre de bâtiments élevé a permis de renseigner les émissions de COV (principalement le formaldéhyde) dues aux matériaux de construction pour différents types de surfaces et une meilleure identification des principaux émetteurs.

Chapitre 2 : Qualification de deux PFS pour la mesure des émissions en formaldéhyde et en acétaldéhyde des matériaux de construction et d'ameublement

Ce chapitre présente une description détaillée des travaux menés afin de qualifier 2 échantillonneurs passifs développés pour la mesure des émissions en formaldéhyde (PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P) et en acétaldéhyde (PFS-DNPH) des matériaux de construction et d'ameublement.

Dans une première partie, nous présentons la théorie associée au prélèvement par PFS afin d'établir la relation mathématique qui relie la réponse d'un échantillonneur au taux d'émission d'un matériau. Cette analyse fournit une compréhension des processus mis en jeu et permet d'identifier les paramètres impliqués dans la réponse des PFS. Nous présentons ensuite la méthodologie d'étalonnage retenue qui a permis une détermination expérimentale de cette relation. Les courbes d'étalonnage, les limites de détection et les précisions obtenues pour chaque PFS sont présentées et discutées afin d'évaluer l'utilité de ces outils pour la mesure des émissions des matériaux en air intérieur. En complément, l'influence de certains paramètres opératoires sur la réponse des PFS, tels que la température ambiante et la durée d'exposition, a été étudiée afin d'évaluer la robustesse de la mesure.

I Théorie des mesures PFS

Trois processus physiques régissent le transfert d'un COV de l'intérieur d'un matériau (phase condensée) dans l'air de la pièce (phase gazeuse). Il s'agit :

- de la diffusion du composé de l'intérieur vers la surface du matériau,
- des échanges de matière s'opérant entre la surface et la couche d'air directement en contact avec le matériau,
- de la diffusion au travers d'une couche limite gazeuse.



Ces 3 processus sont rapidement décrits ci-dessous.

Figure II-1 : Processus d'émission d'un COV

Transport par diffusion dans le matériau - Le transport d'un COV par diffusion dans un matériau solide homogène est représenté par la première loi de Fick, énonçant que le flux de diffusion est proportionnel au gradient de concentration qui s'est établi entre l'intérieur du matériau et sa surface :

$$\mathbf{J}_{\mathrm{mat}} = -\mathbf{D}_{\mathrm{mat}} \nabla \mathbf{C}_{\mathrm{mat}}$$

Équation II-1

où J_{mat} représente le flux de diffusion ($\mu g/m^2/h$), C_{mat} la concentration du COV au cœur du matériau ($\mu g/m^3$) et D_{mat} son coefficient de diffusion à l'intérieur du matériau (m^2/h). L'opérateur différentiel nabla (∇) définit le gradient du scalaire qui lui est associé.

La diffusion au sein d'un matériau s'effectue différemment selon que celui-ci soit polymérique (peintures, vernis, PVC...) ou poreux (béton, plâtre...) (Blondeau 2008). Dans le cas des matériaux polymériques, la diffusion n'a lieu que si le mouvement des chaînes de polymères initié par la température provoque une ouverture suffisante pour permettre le passage du COV. La diffusion dans un matériau de ce type augmente avec la température en suivant une loi d'Arrhenius (Blondeau 2008) :

$$\mathbf{D}_{\text{mat}} = \mathbf{D}_{\mathbf{0}} \mathbf{e}^{-\frac{\mathbf{E}_{\mathbf{a}}}{\mathbf{R}T}}$$
 Équation II-2

où D_0 est une constante (m²/h), E_a l'énergie d'activation du processus de diffusion (J/mol), R la constante des gaz parfaits (J/mol/K) et T la température (K).

La diffusion d'un COV dans un matériau poreux est plus complexe et s'accompagne de phénomènes d'adsorption/désorption à la surface des pores et éventuellement de phénomènes de réactivité chimique homogène (dans l'air des pores) ou hétérogène (à la surface des pores). Cependant, en considérant que les phénomènes d'adsorption/désorption sont rapides par rapport aux phénomènes de diffusion et que la diffusion à l'intérieur de la phase solide est négligeable, une équation similaire à celle écrite pour les matériaux polymériques (Équation II-2) peut être énoncée en remplaçant D_{mat} par un coefficient de diffusion apparent calculé sur la base du coefficient de partition COV/matériau, des coefficients de diffusion moléculaire et de Knudsen, et des densités de l'air et du matériau (Blondeau 2008).

Interactions air/surface - Les échanges de matière entre la phase gazeuse et la phase adsorbée sont décrits par une isotherme d'adsorption :

$$\mathbf{C}_{\text{mat,surf}} = \mathbf{f}(\mathbf{C}_{\text{air,surf}}, \mathbf{T})$$
 Équation II-3

où $C_{mat,surf}$ et $C_{air,surf}$ désignent respectivement les concentrations locales en phase adsorbée à la surface du matériau et en phase gazeuse proche de la surface du matériau.

Les concentrations en COV mises en jeu étant faibles, le modèle linéaire de Langmuir (Tichenor et *al.* 1991; Zhang et *al.* 2002; Hansson 2003) est généralement utilisé afin de représenter les interactions air/surface pour les matériaux de construction :

$C_{mat,surf} = K_P C_{air,surf}$

Équation II-4

où K_p représente un coefficient de partition dépendant de la température selon une loi d'Arrhenius (Duong 1998) :

$$K_{p} = K_{p \infty} e^{\left(\frac{H}{RT}\right)}$$
Équation II-5

où $K_{p \infty}$ représente le coefficient de partition à une température infinie et H l'enthalpie d'adsorption (J/mol).

Transport par diffusion dans l'air - Le transport d'un COV dans la couche limite de diffusion (flux J_{air} dans les équations ci-dessous) est aussi décrit par la première loi de Fick donnée en équation II-1 en remplaçant D_{mat} par le coefficient de diffusion moléculaire en phase gazeuse D_{gaz} , et C_{mat} par la concentration du COV dans l'air C_{air} . D_{gaz} dépend également de la température selon une loi d'Arrhenius similaire à celle de l'équation II-2.

Processus global d'émission - Le transport d'un COV de l'intérieur du matériau dans l'air de la pièce, dépend des vitesses de transport associées à chacun des processus précédemment discutés.

$$T = f(J_{mat}, K_p, J_{air})$$
Équation II-6

En comparant les temps caractéristiques liés aux échanges COV/matériau à ceux des phénomènes de diffusion à l'intérieur du matériau et dans la couche limite de diffusion, il apparaît que les phénomènes d'adsorption/désorption peuvent être considérés comme instantanés. Lorsque le système air/matériau atteint un état stationnaire, les transferts de masse à l'intérieur du matériau et dans la couche limite de diffusion sont égaux et les concentrations $C_{air, surf}$ et $C_{mat, surf}$ sont stationnaires. Le processus de diffusion présentant la vitesse de transport la plus lente va donc limiter le transfert de masse et contrôler l'émission du COV.

Mesure des émissions par PFS - Le principe de la mesure d'un taux d'émission par PFS a été discuté par Blondel (2010) et Shinohara et *al.* (2007). Dans la démonstration suivante, nous considérons un échantillonneur dont le fond est totalement recouvert par le média de piégeage. Nous considérons également que la masse du COV piégé peut être quantifiée (cas des PFS-DNPH : ce chapitre, et des PFS-Carbograph 4 : Chapitre 4).

Comme indiqué ci-dessus, les flux de COV à l'intérieur du matériau et dans la couche limite de diffusion sont égaux lorsqu'un état stationnaire des émissions est atteint. Les taux d'émission d'un matériau exposé à l'air ambiant peuvent donc être obtenus en appliquant la première loi de Fick (Équation II-1) au transport en phase gazeuse. L'équation II-7 décrit le flux de matière dans la couche limite de diffusion pour un système monodimensionnel (Figure II-2 (A)) :

$$T = -D_{gaz} \frac{dC}{dx} = -D_{gaz} \frac{C_{air} - C_{air,surf}}{L}$$
 Équation II-7

où T est le taux d'émission du matériau ($\mu g/m^2/h$), C_{air} la concentration du composé dans l'air au-dessus de la couche limite de diffusion ($\mu g/m^3$), $C_{air, surf}$ la concentration du composé dans l'air à la surface du matériau ($\mu g/m^3$), L l'épaisseur de la couche limite de diffusion (m) et D_{gaz} le coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air (m^2/s).



Figure II-2 : Représentation schématique des transferts de masse dans l'air ambiant (A) et à l'intérieur d'un PFS (B). (Schéma adpaté de Blondel (2010)). C_{air} : concentration du composé dans l'air au-dessus de la couche limite de diffusion ; $C_{air, surf}$: concentration du composé dans l'air à la surface du matériau ; C_{mat} : concentration du composé au sein du matériau ; C_{ab} : concentration du composé dans l'air à la surface du matériau ; C_{ab} : concentration du composé dans l'air à la surface du média de piégeage ; L : épaisseur de la couche limite de diffusion ; l : épaisseur de la couche d'air dans le préleveur (hauteur de prélèvement)

Lorsqu'un échantillonneur est placé sur le matériau, le gradient de concentration dans l'air à la surface du matériau est modifié (Figure II-2 (B)). Nous considérons que la hauteur d'échantillonnage (l) est suffisamment élevée afin que l'émission soit limitée par la diffusion dans l'air à l'intérieur du PFS et que la concentration $C_{air,surf}$ ne soit pas modifiée. Le flux d'échantillonnage (J_{ech}) peut alors être exprimé par la relation suivante :

$$J_{\text{\acute{e}ch}} = -D_{\text{gaz}} \frac{C_{\text{air,b}} - C_{\text{air,surf}}}{l}$$
Équation II-8

Nous émettons l'hypothèse que l'efficacité de piégeage du COV par l'échantillonneur est de 100 %, ce qui implique une concentration nulle dans l'air à la surface du média de piégeage ($C_{air,b}=0$) :

$$J_{\acute{e}ch} = D_{gaz} \frac{C_{air,surf}}{l}$$
Équation II-9

Le flux d'échantillonnage peut être déterminé expérimentalement à partir de la masse du COV piégé, de la surface du média de piégeage et du temps d'exposition sur le matériau :

$$J_{\acute{e}ch} = \frac{m}{tS}$$
Équation II-10

où m est la masse du composé collecté sur le filtre (μ g), *t* la durée d'exposition (s), et *S* la surface échantillonnée (m²).

Sur la base des équations II-9 et II-10, le terme $D_{gaz}C_{air,surf}$ peut être remplacé par $\frac{m}{ts}l$ dans l'équation II-7. Le taux d'émission du matériau peut alors s'écrire :

$$T = \frac{ml}{tSL} - \frac{D_{gaz}C_{air}}{L} \label{eq:tau}$$
Équation II-11

Un réarrangement de l'équation II-11 permet d'exprimer la masse prélevée par unité de temps (m/t), l'observable expérimental, en fonction du taux d'émission du matériau (T), la quantité à mesurer :

$$\frac{m}{t} = \frac{SLT + D_{gaz}C_{air}S}{l}$$
Équation II-12

L'équation II-12 montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre m/t et T. Dans la suite de ce manuscrit, le terme m/t est défini comme étant la réponse de l'échantillonneur aux émissions du matériau.

Lors de l'étalonnage d'un PFS, le matériau est placé dans une chambre d'essai d'émission. La concentration C_{air} d'un COV est alors reliée à son émission :

$$C_{air} = \frac{T \times S_{ech}}{a \times V_{ch}}$$
Équation II-13

Il est important de noter que le taux d'émission obtenu en chambre dépendra des conditions opératoires de celle-ci car le taux d'émission dépend du gradient de concentration $\Delta C = C_{air, surf} - C_{air}$.

En combinant les équations II-12 et II-13, une relation de proportionnalité directe est observée entre la réponse de l'échantillonneur (m/t) et le taux d'émission du matériau (T) :

$$\frac{m}{t} = T \times \frac{S}{l} \left(L + \frac{D}{a} \frac{S_{ech}}{V_{ch}} \right)$$
Équation II-14

Cette équation montre que m/t augmente linéairement avec T selon une relation de proportionnalité composée de 2 termes, le premier caractérisant la géométrie de l'échantillonneur, *S/l*, et le second les conditions opératoires de la chambre d'essai, $L+(DS_{ech})/(aV_{ch})$. Il est intéressant de noter que le terme S_{ech}/V_{ch} représente le taux de charge du matériau utilisé dans la chambre d'essai et que la relation de proportionnalité entre m/t et T dépend de ce taux de charge. Ce constat indique qu'il sera nécessaire d'employer des taux de charge caractéristiques des environnements intérieurs pour l'étalonnage des PFS afin d'obtenir des mesures de taux d'émission proches de ceux observés en air intérieur.

Blondel (2010) a montré que l'hypothèse initialement formulée afin d'obtenir les équations II-12 et II-14, à savoir que la diffusion dans l'air est le processus limitant l'émission, est vérifiée lorsque l'épaisseur de la couche d'air dans le PFS (l) est supérieure à

une hauteur limite. Cette hauteur limite a été expérimentalement déterminée à 20 mm pour le PFS-DNPH. Par contre, lorsque la hauteur de prélèvement est inférieure à cette hauteur limite, les concentrations des COV en surface du matériau sont modifiées et les équations II-12 et II-14 ne peuvent plus être utilisées pour relier m/t à T.

Il est intéressant de noter que Shinohara et *al.* (2007, 2009) considèrent que si l'émission est limitée par le transfert de masse au sein du matériau, le taux d'émission peut être déterminé à partir du débit d'échantillonnage. Les échantillonneurs développés par ces auteurs sont conçus afin que le processus limitant l'émission soit la diffusion dans le matériau et présentent donc une faible hauteur de prélèvement. Cependant, comme indiqué ci-dessus, une hauteur de prélèvement trop faible peut conduire à une diminution de la concentration en surface du matériau ($C_{mat, surf}$), et par conséquence, à une augmentation du gradient de concentration à l'intérieur du matériau. Le résultat peut alors conduire à une augmentation du flux de diffusion au sein du matériau, ce qui semble confirmé par la différence de 25 % observée entre les taux d'émission mesurés en chambre et par le PFS de Shinohara et *al.* (2007) sur une gamme de taux d'émission de 50 - 350 µg/m²/h.

Des mesures réalisées en parallèle à cette thèse, disponible dans l'annexe 6, ont également montré que le régime stationnaire des émissions n'était pas atteint avec une réduction de la hauteur de prélèvement, infirmant l'hypothèse de Shinohara et *al.* (2007, 2009).

Le **PFS Fluoral-P** présenté en section IV ne permet pas une quantification de la masse de formaldéhyde collectée sur le média de piégeage mais une variation de densité optique (Δ DO) proportionnelle à cette masse : Δ DO= K×m, où K est une constante de proportionnalité. L'équation II-14 peut donc être réécrite de la façon suivante pour ce PFS :

$$\frac{\Delta DO}{t} = T \times K \frac{S_{média \ piégeage}}{l} \left(L + \frac{D}{a} \frac{S_{ech}}{v_{ch}} \right)$$
Équation II-15

où $S_{média piégeage}$ est la surface du média de piégeage, qui est différente de la surface d'échantillonnage du préleveur pour le PFS-Fluoral-P.

II Méthodologie d'étalonnage

En pratique, afin de calculer le taux d'émission d'un matériau à partir de la mesure de m/t, il est nécessaire de construire une courbe d'étalonnage m/t= f(T) en exposant le PFS sur des matériaux dont les taux d'émission ont préalablement été mesurés dans les mêmes conditions de température et d'humidité relative.

Dans cette thèse, les taux d'émission des matériaux sont mesurés en chambre d'essai d'émission selon la norme ISO16000-9. La chambre utilisée est une enceinte cylindrique en verre borosilicaté conçue par Garcia-Fouqué (1998) (Figure II-3). Le volume est de 36 litres, la longueur de 50 cm et le diamètre interne de 30 cm. Un plateau en verre sépare la partie supérieure de la chambre de la partie inférieure où trois ventilateurs assurent la circulation de

l'air. Un couvercle permet d'ouvrir la chambre d'émission afin d'y placer un matériau sur la partie supérieure (Figure I-7).

Un générateur d'air (CLAIND), alimenté par un compresseur, assure la production d'air zéro. Ce générateur alimente une voie d'air zéro sec et une voie d'air zéro humide par passage d'un flux d'air à travers un barboteur contenant de l'eau déminéralisée. Les flux d'air humide et sec sont mélangés avant l'introduction dans la chambre d'essai. Les débits d'air sont contrôlés par des régulateurs de débit massique et la somme des deux débits est de 300 mL/min.

Les mesures de taux d'émission en chambre d'essai d'émission sont réalisées avec les conditions opératoires suivantes (ISO 16000-9) :

- un débit d'air en sortie de la chambre au moins égal à 95 % du débit d'entrée,
- un débit de prélèvement inférieur à 80 % du débit d'entrée,
- une température de 23 ± 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.

Le taux de renouvellement d'air appliqué lors des mesures d'émissions en chambre est de $0,5 \text{ h}^{-1}$, dans la gamme des valeurs généralement rencontrées dans les environnements intérieurs (H. Guo et *al.* 2008).

Un boitier Testo 400 et une sonde Testo (ref : 0635.154) sont utilisés afin de mesurer simultanément la température, l'humidité relative et la vitesse de l'air.



Figure II-3 : Schéma de la chambre d'essai d'émission utilisée dans cette thèse (Blondel 2010)
Le matériau est placé dans la chambre d'essai pour une durée de conditionnement d'environ 12 heures afin de s'assurer que les émissions soient stabilisées avant leur mesure. Le taux de charge, rapport de la surface émissive du matériau sur le volume de la chambre d'émission (m^2/m^3) , dépend du type de matériau utilisé. Celui-ci est de 0,42 m²/m³ pour le formaldéhyde (Section III-2) et de 0,03 m²/m³ pour l'acétaldéhyde (Section III-3).

Les tranches et la surface non exposées des matériaux ont été recouvertes avec de l'aluminium adhésif non émissif afin de limiter les émissions de ces surfaces (ISO 16000-11 2006).



Figure II-4 : Médium recouvert d'aluminium adhésif

Pour déterminer les concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans la chambre d'essai d'émission, des prélèvements actifs sont réalisés sur cartouches Sep-pack (Waters) imprégnées de 2,4- DNPH. La durée de prélèvement et le débit sont respectivement ajustés à 1h et à 200 mL/min à l'aide d'un régulateur de débit massique (MKS) et d'une pompe KNF (N86NK). Deux réplicas sont réalisés pour chaque mesure d'émissions. Suite au prélèvement, les cartouches sont éluées avec 3 mL d'acétonitrile et l'éluat est analysé par HPLC avec une détection UltraViolet (UV) à 365 nm (Annexe 7).

Les taux d'émission de chaque COV sont calculés avec l'équation suivante :

$$T = \frac{C_{ch} \times a \times V_{ch}}{S_{ech}}$$
Équation II-16

où *T* est le taux d'émission ($\mu g/m^2/h$), C_{ch} , la concentration du COV ciblé dans la chambre d'essai d'émission ($\mu g/m^3$), *a* le taux de renouvellement de l'air (h^{-1}), V_{ch} le volume de la chambre d'essai d'émission (m^3) et S_{ech} la surface de l'échantillon exposée (m^2).

Des blancs sont régulièrement effectués en mesurant la concentration des COV ciblés dans la chambre d'essai en l'absence de matériau. Les mesures de blanc ont été réalisées chaque semaine, au minimum deux jours après le retrait du dernier matériau analysé. Les concentrations mesurées avec la chambre vide sont soustraites aux concentrations mesurées lors de l'analyse d'un matériau pour le calcul des émissions :

$$(C_{ch} = C_{ch} (avec \ le \ matériau) - C_{ch} (sans \ le \ matériau))$$
 Équation II-17

A la suite des prélèvements actifs, les PFS sont placés dans la chambre d'essai de manière à recouvrir une surface maximale du matériau. Un exemple est présenté sur la figure II-5 pour le PFS-Fluoral-P décrit dans la section IV. L'échantillonnage est alors réalisé sur une durée de 6 heures.

Des PFS sont également positionnés sur une plaque de verre non émettrice dans la chambre afin d'obtenir une mesure de blanc. La réponse des blancs est retranchée à celle des échantillonneurs exposés sur le matériau.



Figure II-5 : Positionnement des PFS sur un matériau

III Qualification du PFS-DNPH

La qualification du PFS-DNPH présenté dans la seconde partie du chapitre 1 a été complétée pour le formaldéhyde et son utilisation a été étendue à l'acétaldéhyde. Les principaux résultats obtenus par Blondel (2010) lors du développement de ce PFS sont d'abord rappelés et les expériences menées afin de finaliser la qualification pour le formaldéhyde et de qualifier ce dispositif pour l'acétaldéhyde sont présentées.

III-1-Description de l'échantillonneur

Le PFS-DNPH (Figure II-6) est constitué d'une boîte de Pétri de 35,4 mm de diamètre au fond de laquelle est placé un filtre en fibres de quartz (Whatman, référence : 1851-037). Le filtre est imprégné de 500 μ L d'une solution de 2,4-DNPH réalisée selon le protocole décrit par Zhou et *al.* (1990) et présenté en annexe 8. Le PFS est en verre teinté afin de filtrer la lumière UV/visible qui peut conduire à une dégradation de la 2,4-DNPH et des hydrazones produites lors du piégeage des composés carbonylés (Pacáková et *al.* 1985; Otson et *al.* 1988). Les composés piégés sur le filtre sont analysés par HPLC (Waters 2695) suite à une extraction à l'acétonitrile (Blondel 2010) (Annexe 7).



Figure II-6 : Photographie du PFS-DNPH (Blondel 2010)

III-2-Qualification du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en formaldéhyde

III-2-1-Rappel sur les travaux antérieurs à cette thèse

La hauteur limite de prélèvement a été déterminée lors de la thèse de Blondel (2010) en étudiant la relation expérimentale reliant la réponse du PFS (m/t) à l'inverse de la longueur de diffusion (1/l). En effet, une relation de linéarité est attendue entre ces deux paramètres lorsque l'émission du matériau est limitée par la diffusion dans la couche limite (Section I).

Les expériences ont été menées pour 8 hauteurs de prélèvement (5 - 60 mm) et pour 4 matériaux présentant des taux d'émission d'environ 22, 90, 160 et $251 \mu g/m^2/h$. Une déviation de la linéarité des courbes m/t= f(1/l) suggère une hauteur limite de prélèvement comprise entre 10 et 15 mm. En dessous de cette valeur, la réponse du PFS n'est plus linéaire avec l'inverse de la hauteur, indiquant un régime où le processus de diffusion du formaldéhyde à l'intérieur du matériau présente un temps caractéristique du même ordre de grandeur que le processus de diffusion dans la couche limite d'air. Dans ces conditions, les émissions sont limitées par les 2 processus de diffusion et les équations II-12 et II-14 ne sont plus valides. Une hauteur de prélèvement de 20 mm a donc été retenue afin de s'assurer que les émissions du matériau à l'intérieur du PFS sont limitées par la diffusion dans l'air.

Le PFS-DNPH a été étalonné pour une gamme d'émissions en formaldéhyde allant de 21 à 413 μ g/m²/h (Blondel 2010). La courbe d'étalonnage est linéaire ($m/t = 4,93 \times 10^{-3} T$) avec un coefficient de détermination de 0,98. Le PFS présente une limite de détection (3 σ) de 1,2 μ g/m²/h pour 6 heures d'exposition et des précisions de 15, 8 et 3 % pour des taux d'émission respectifs de 21, 100 et 400 μ g/m²/h.

Des tests menés afin de chiffrer la durée de conservation des PFS ont montré qu'ils pouvaient être imprégnés et conservés au moins 21 jours au congélateur à -20°C avant d'être utilisés pour un prélèvement. Il a également été montré que les PFS peuvent être conservés jusqu'à 15 jours à -20°C après une exposition.

Finalement, des tests ont été réalisés afin de vérifier l'influence de la température sur la réponse du PFS. Des mesures effectuées à 23 et 35°C suggèrent une réponse similaire à ces deux températures.

III-2-2-Qualification supplémentaire réalisée dans le cadre de cette thèse

III-2-2-1-Vérification de la linéarité du PFS dans la gamme LD - 20 μg/m²/h

Les applications *in-situ* réalisées dans des logements neufs (Chapitre III, section II) ont montré que la plupart des matériaux présentaient des émissions en formaldéhyde inférieures à 20 μ g/m²/h, la limite basse de la courbe d'étalonnage réalisée par Blondel (2010). Il a donc été nécessaire de compléter cette courbe dans la gamme LD - 20 μ g/m²/h afin de vérifier la linéarité de la droite d'étalonnage et de confirmer son applicabilité pour la mesure de faibles taux d'émission.

Des expériences d'étalonnage ont été réalisées dans la gamme 4,5 (3×LD) - 10 μ g/m²/h et sont présentées sur la figure II-7 avec les résultats obtenus par Blondel (2010). Les mesures supplémentaires ont été effectuées avec 3 matériaux : une plaque de gypse (2 séries de 3 PFS et de 2 PFS), une planche de pin (1 série de 2 PFS) et une plaque d'OSB (1 série de 2 PFS). La surface émissive des matériaux est de 0,015 m², correspondant à un taux de charge de 0,42 m²/m³, similaire à celui utilisé par Blondel (2010). Ce taux de charge est proche de la valeur utilisée dans la procédure d'étiquetage pour un sol ou un plafond (0,4 m²/m³) (Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011).

Les résultats obtenus (Figure II-7) sont cohérents avec ceux de la courbe d'étalonnage précédemment construite (Blondel, 2010) et confirment l'applicabilité du PFS-DNPH pour des mesures d'émissions inférieures à 20 μ g/m²/h. La régression linéaire présentée sur la figure II-7 est forcée par zéro, l'ordonnée à l'origine obtenue sans forçage n'étant pas significatif à 1 σ . La droite obtenue présente un coefficient de détermination de 0,92 et est caractérisée par l'équation suivante (erreur sur la pente de 1 σ) :

$m/t = (4, 93 \pm 0, 07) \times 10^{-3} T$ Équation II-18

L'allure de la courbe d'étalonnage est cohérente avec la théorie du prélèvement passif développé en section I. En effet, l'équation II-14 prédit une relation linéaire entre m/t et T avec une ordonnée à l'origine nulle. L'équation II-14 montre également que le coefficient directeur de la droite d'étalonnage est donné par l'équation suivante :

$$pente = \frac{S}{I} \left(L + \frac{D}{a} \frac{S_{ech}}{V_{ch}} \right)$$
Équation II-19

Cette équation peut être réarrangée afin de calculer la hauteur de la couche limite de diffusion (L) à partir de la pente de la droite d'étalonnage, du coefficient de diffusion du formaldéhye (D), de la géométrie du PFS (S, l) et des conditions d'utilisation de la chambre d'essai d'émission (a, S_{ech}, V_{ch}) . Une valeur de 5,3 cm est déduite pour L à partir des conditions suivantes :

- pente= $4,93 \times 10^{-3} (\mu g/h)/(\mu g/m^2/h)$
- D=1,58×10⁻⁵ m²/s (Shinohara et *al.*, 2007)
- $S = 9,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, l = 0,02 m
- $a=0.5 \text{ h}^{-1}$, $S_{ech}=150\times10^{-4} \text{ m}^2$, $V_{ch}=36\times10^{-3} \text{ m}^3$
- gamme de taux d'émission de 4 à 413 μ g/m²/h

Cette hauteur de couche limite de diffusion est supérieure à celle estimé par Plaisance et *al.* (2014) $(3,2 \pm 1,7 \text{ cm})$ d'un facteur 1,7.



Figure II-7 : Courbe d'étalonnage du PFS-DNPH pour des mesures d'émission en formaldéhyde (masse de formaldéhyde collectée par unité de temps en fonction du taux d'émission du matériau). La seconde courbe représente un agrandissement de la zone 0 - 25 µg/m²/h.

Utiliser la courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-7 afin de convertir les masses de formaldéhyde collectées sur le PFS-DNPH lors de mesures *in-situ* fournira des données caractéristiques des émissions qui seraient observées si ces matériaux étaient placés à l'intérieur d'une chambre d'essai d'émission en utilisant les paramètres opératoires suivant : $a = 0,5h^{-1}$, un taux de charge de 0,42 m⁻¹ et une température ajustée à la température du bâtiment échantillonné.

Afin de comparer les émissions mesurées *in-situ* pour un matériau avec les seuils d'émissions indiqués dans la procédure d'étiquetage, il apparaît pertinent d'utiliser une courbe d'étalonnage construite avec un taux de charge similaire à celui défini pour les différentes surfaces de la pièce de référence (Tableau I-9) définie dans la mise en place de l'étiquetage des matériaux (Chapitre 1, section I-5-3). La figure II-8 présente les droites

d'étalonnage « semi-théoriques » déterminées à partir de l'équation II-14 pour des taux de charge caractéristiques de la pièce de référence. Une valeur de 5,3 cm a été utilisée dans les calculs pour la couche limite de diffusion.



Figure II-8 : Influence du taux de charge sur la courbe d'étalonnage du PFS-DNPH pour HCHO. Le taux de charge spécifique à chaque surface dans la pièce de référence (JORF n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011) est indiqué entre parenthèses.

En pratique, lorsque qu'un certain type de surfaces (mur, sol, porte...) est échantillonné, la courbe d'étalonnage propre à ce type de surface (Figure II-8) peut être utilisé afin d'obtenir un taux d'émission caractéristique de ce qui serait obtenu en chambre d'essai d'émission pour ce matériau. Le taux d'émission mesuré peut alors être comparé aux valeurs seuils de l'étiquetage. Cependant, il est important de noter que cette comparaison est à effectuer avec précaution. En effet, si la température ambiante est différente de 23 ± 0.5 °C, le taux d'émission mesuré représentera une limite haute (T ambiante > 23°C) ou une limite basse (T ambiante < 23°C) de la valeur qui serait obtenue en chambre d'essai. Néanmoins, ce type de comparaison peut s'avérer utile dans le cadre de la mise en place de stratégies de réduction des émissions en air intérieur.

III-2-2-2-Évaluation de l'étanchéité du PFS

Des tests ont été réalisés afin d'évaluer l'étanchéité du PFS-DNPH à partir des masses de formaldéhyde collectées sur les blancs. Des séries de 2 blancs ont été réalisées dans la chambre d'essai d'émission en présence de matériaux présentant des émissions dans la gamme 5 - 600 μ g/m²/h. La figure II-9 présente la corrélation observée entre la masse collectée et la concentration en formaldéhyde dans la chambre.

Cette figure indique un problème d'étanchéité du PFS. En effet, il est en pratique difficile d'obtenir une étanchéité parfaite à la base du PFS lorsque celui-ci est exposé sur une surface qui n'est jamais parfaitement plane. Des tests réalisés en plaçant un joint en caoutchouc non émissif à la base du PFS n'ont pas permis d'améliorer ce point.

Cependant, bien que ce problème d'étanchéité rende difficile la mesure précise des taux d'émission des matériaux faiblement émetteurs. l'impact sur la mesure sera minimisé pour les raisons suivantes :

- L'air ambiant qui pénètre à l'intérieur du PFS provient principalement de la surface échantillonnée.
- Les concentrations généralement mesurées dans les environnements intérieurs n'excédant pas 100 μ g/m³, l'impact sur la mesure de m/t sera inférieur à 40 ng/h, ce qui correspond à un taux d'émission d'environ 8 μ g/m²/h.
- La masse de formaldéhyde collectée sur les blancs posés *in-situ* est retranchée à celle des PFS exposés sur les matériaux.



Figure II-9 : Masse de HCHO collectée sur des blancs (µg/h) en fonction de la concentration en formaldéhyde dans la chambre d'essai d'émission (µg/m³)

III-2-2-3-Étude de l'influence de la température ambiante sur la réponse du PFS

En raison du faible nombre de tests réalisés par Blondel (2010) pour étudier l'impact de la température sur la réponse du PFS, des mesures complémentaires ont été effectuées sur un bois hydrofugé à 23°C (T= 115 μ g/m²/h), 30°C, 35°C et 40°C. L'humidité relative a été régulée à 50 % pour l'ensemble des mesures. Deux mesures ont été effectuées par prélèvement actif à chaque température afin de déterminer le taux d'émission du matériau. Six PFS ont ensuite été exposés sur le matériau à 23°C et 2 PFS aux autres températures. Les taux d'émissions mesurés par PFS aux différentes températures ont été calculés à partir de la masse

de formaldéhyde collectée et de la courbe d'étalonnage réalisée à 23°C (Figure II-7). Il est important de noter que la courbe d'étalonnage a été extrapolée pour les taux d'émissions supérieurs à 400 μ g/m²/h et qu'une erreur systématique peut être introduite par cette extrapolation.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure II-10 et montrent que les taux d'émission mesurés en chambre d'essai sont supérieurs d'environ 30 à 40 % aux mesures réalisées avec le PFS lorsque la température est supérieure à 23°C, ce qui est en désaccord avec les résultats de Blondel (2010) présentés sur la figure II-10 (A). Les différences observées lors de ces tests peuvent être dues aux raisons suivantes :

- Une évolution du régime de diffusion à l'intérieur du PFS. L'équation II-14 indique que le coefficient directeur de la courbe d'étalonnage dépend de la hauteur de la couche de diffusion (L) et du coefficient de diffusion du formaldéhyde en phase gazeuse (D_{gaz}) . En considérant que la hauteur de la couche de diffusion est indépendante de la température, le coefficient directeur de la droite d'étalonnage va augmenter avec la température puisque la diffusion en phase gazeuse croît exponentiellement avec la température (Section I). Utiliser un coefficient de réponse plus élevé conduirait à des valeurs de taux d'émission plus faibles, ce qui n'est pas cohérent avec les différences observées sur la figure II-10.
- Une dégradation thermique de la DNPH et/ou des hydrazones formées sur le filtre lors du prélèvement. Cette hypothèse n'a pas été vérifiée en laboratoire et des tests complémentaires sont nécessaires afin de vérifier ce point. A notre connaissance il n'existe pas de bibliographie concernant la stabilité de la DNPH et des hydrazones à des températures supérieures à l'ambiante.
- Un impact de l'humidité absolue sur les émissions du matériau. L'humidité relative a été maintenue constante à 50 % lors des tests réalisés à différentes températures. L'humidité absolue a ainsi été variée de plus d'un facteur 2 de 23°C (10,3 g/m³ de vapeur d'eau) à 40°C (25,5 g/m³). Les émissions du matériau ont donc pu être modifiées par la variation de température mais aussi par la variation d'humidité absolue. Les émissions en formaldéhyde de matériaux de type bois sont très sensibles à l'humidité, avec une augmentation des émissions lorsque l'humidité augmente (C.-C. Lin et al. 2009). Il est donc envisageable que des conditions d'humidité différentes à l'intérieur du PFS et à l'intérieur de la chambre d'émission aient conduit aux différences observées sur la figure II-10.

Quel que soit l'origine des différences observées sur la figure II-10, il est important de noter que des températures supérieures à 30°C sont rarement rencontrées dans les environnements intérieurs. L'erreur introduite par une variation de température (et/ou une variation d'humidité) sur la mesure PFS peut atteindre une valeur de 40 %. Cependant, cette erreur présente un aspect systématique pour l'ensemble des mesures PFS dans un même environnement, ce qui ne modifiera pas les conclusions d'une étude de hiérarchisation des sources d'émission.



Figure II-10 : Impact de la température sur la réponse du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en HCHO. Taux d'émission mesurés par PFS en fonction du taux d'émission mesurés en chambre d'essai d'émission à différentes températures (A). Écarts relatifs entre la mesure en chambre d'émission et la mesure PFS en fonction du taux d'émission (B).

III-3-Qualification du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en acétaldéhyde

Une application de ce PFS à la mesure des émissions en acétaldéhyde avait été précédemment envisagée (Blondel 2010). Cependant, les matériaux utilisés pour l'étalonnage présentaient des émissions très hétérogènes sur l'ensemble de la surface (principalement des enduits conditionnés dans des boites de pétri d'un diamètre de 12 cm). La masse d'acétaldéhyde piégée sur chaque PFS dépendait de l'émission locale en acétaldéhyde sous le PFS alors que la mesure de taux d'émission en chambre d'essai conduisait à une mesure

moyennée sur l'ensemble de la surface. Ce problème n'avait pas permis d'obtenir une courbe d'étalonnage de bonne qualité.

III-3-1-Caractérisation du matériau retenu pour l'étalonnage

La démarche retenue consiste à appliquer une colle de type mastic à bois fortement émettrice en acétaldéhyde dans une boite de pétri d'un diamètre similaire à celui du PFS afin d'échantillonner la totalité de la surface émettrice (Figure II-11). L'échantillon est ensuite conservé à température ambiante pendant 21 jours afin que le mastic durcisse et que les émissions se stabilisent. Les expériences d'étalonnage en chambre d'essai sont ensuite effectuées tel que décrit dans la section II de ce chapitre.

Avantages - Cette méthodologie permet de résoudre les problèmes d'hétérogénéités rencontrés précédemment (Blondel 2010) et permet de construire une courbe d'étalonnage complète avec un seul matériau. En effet, lorsque le mastic vieilli, celui-ci présente une décroissance rapide de ses émissions.

Inconvénients - L'utilisation d'une boite de pétri d'un petit diamètre ne permet pas l'exposition simultanée de plusieurs échantillonneurs sur le même matériau, ce qui complique l'estimation de la répétabilité de la mesure.



Figure II-11 : PFS-DNPH exposé sur une boite de pétri contenant un mastic émetteur en CH₃CHO

L'évolution des émissions en acétaldéhyde a été suivie en mesurant le taux d'émission du mastic en chambre d'essai d'émission et en exposant des PFS-DNPH au-dessus du mastic en cours de vieillissement sur une durée d'environ 4 semaines. Les résultats présentés sur la figure II-12 montre que l'émission décroit rapidement d'un facteur 25 sur la durée des mesures et qu'il est possible de construire une courbe d'étalonnage dans la gamme 10 - 250 $\mu g/m^2/h$ en échantillonnant les émissions du mastic après 3 semaines de vieillissement sur une période de 4 semaines.



Figure II-12 : Masse de CH₃CHO collectée par le PFS-DNPH en fonction du temps écoulé depuis l'application du mastic dans la boite de pétri

III-3-2-Étalonnage du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en acétaldéhyde

Deux séries de mesures en chambre d'émission ont été effectuées afin de construire la courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-13. Chaque série représente l'utilisation d'une boite de pétri différente (contenant le mastic). La première série (symboles rouges) comprend 8 prélèvements effectués sur une durée de 3 semaines avec un premier prélèvement réalisé 6 semaines après l'application du mastic. Cette série a permis de couvrir la gamme 13 - 45 μ g/m²/h. La seconde série comprend 13 prélèvements effectués sur une durée de 2 mois avec un premier prélèvement réalisé 3 semaines après l'application du mastic. Cet série a permis d'étendre la gamme de la courbe d'étalonnage de 45 à 254 μ g/m²/h et de confirmer les résultats de la première série pour des taux d'émission inférieurs à 45 μ g/m²/h. Il reste cependant nécessaire de confirmer la pente de la courbe d'étalonnage en complétant la partie haute de celle-ci avec d'autres points.

La courbe d'étalonnage regroupe les 21 mesures issues des 2 séries et couvre une gamme d'émissions comprises entre 13 et 254 μ g/m²/h. La régression linéaire est forcée par zéro, l'ordonnée à l'origine obtenue sans forçage n'étant pas significatif à 1 σ . La droite obtenue présente un coefficient de détermination de 0,92 et est caractérisée par l'équation II-20 (erreur sur la pente de 1 σ) :

$$m/t = (7, 2 \pm 1, 1) \times 10^{-4} T$$
 Équation II-20

Les deux séries de prélèvements peuvent être comparées pour les taux d'émissions inférieurs à 45 μ g/m²/h. La plupart des points de la deuxième série (symboles verts) sont systématiquement situés sous la courbe d'étalonnage, tandis que les points de la première série (symboles rouges) sont généralement situés au-dessus. Bien que la préparation des matériaux se soit déroulée dans les même conditions pour les 2 séries de mesures, il est possible que la hauteur du mastic à l'intérieur des boites de pétri ait été légèrement différente d'une série à

l'autre car le mastic tend à se rétracter lors du séchage. Une différence dans la longueur de diffusion sous le PFS peut alors conduire à une différence de masse prélevée pour un même taux d'émission mesuré en chambre d'essai.



Figure II-13 : Courbe d'étalonnage du PFS-DNPH pour la mesure des émissions en acétaldéhyde. Les symboles rouges correspondent à 8 prélèvements effectués sur une durée de 3 semaines avec un premier prélèvement réalisé 6 semaines après l'application du mastic. Les symboles verts correspondent à 13 prélèvements effectués sur une durée de 2 mois avec un premier prélèvement réalisé 3 semaines après l'application du mastic.

Le coefficient directeur de la droite d'étalonnage est égal à $7,20 \times 10^{-4}$ (µg/h)/(µg/m²/h), ce qui est environ 7 fois inférieur à celui du formaldéhyde (Figure II-7 : $4,93 \times 10^{-3}$). Plusieurs raisons peuvent conduire à une droite d'étalonnage présentant un coefficient directeur plus faible pour l'acétaldéhyde :

- Le coefficient de diffusion de l'acétaldéhyde dans l'air (0,124 cm²/s) est plus faible que celui du formaldéhyde (0,158 cm²/s). L'équation II-12 indique que la pente de la droite d'étalonnage augmente avec le coefficient de diffusion, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus. Cependant, la différence observée entre les 2 coefficients de diffusion aura un impact inférieur à 30 % sur la pente de la droite d'étalonnage.
- L'utilisation d'un taux de charge plus faible pour l'acétaldéhyde (0,03 m²/m³) par rapport au formaldéhyde (0,42 m²/m³) lors des expériences d'étalonnage va aussi conduire à une droite d'étalonnage présentant une pente plus faible. En effet, le taux de charge a un impact important sur la pente de la droite d'étalonnage car il conditionne la concentration stationnaire en COV dans la chambre d'essai d'émission. L'équation II-14 indique que la pente de la droite d'étalonnage décroît avec le taux de charge, ce qui est qualitativement cohérent avec les résultats obtenus.

Comme indiqué pour la mesure des émissions en formaldéhyde, il est important d'effectuer les étalonnages avec des taux de charge proches des valeurs rencontrées en air intérieur afin de (i) comparer les émissions mesurées aux valeurs seuils de l'étiquetage et (ii) d'obtenir des valeurs d'émissions proches des émissions réelles en air ambiant.

Le taux de charge utilisé dans la construction de la courbe d'étalonnage pour l'acétaldéhyde est environ 1,5 à 2,5 fois inférieur à celui utilisé dans la procédure d'étiquetage pour une fenêtre ou une porte (respectivement 0,07 et 0,05 m^2/m^3) et environ 13 fois inférieur à celui défini pour un sol ou un plafond (0,4 m^2/m^3) (Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011). L'utilisation de la courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-13 conduira donc à une surestimation des émissions en acétaldéhyde lorsque le PFS-DNPH sera utilisé *in-situ*.

La figure II-14 présente les droites d'étalonnage « semi-théoriques » déterminées à partir de l'équation II-14 pour des taux de charge caractéristiques de la pièce de référence (Tableau I-9). Une hauteur constante de 1,3 cm a été utilisée dans les calculs pour la couche limite de diffusion. Cette valeur a été déterminée à partir de l'équation II-14, de la pente de la courbe d'étalonnage (Figure II-13), du coefficient de diffusion dans l'air de l'acétaldéhyde $(1,8 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s})$, de la géométrie du PFS et des paramètres opératoires de la chambre d'essai d'émission.

La figure II-14 montre que le coefficient directeur de la droite d'étalonnage « semithéorique » pour un taux de charge proche de celui utilisé pour l'étalonnage du formaldéhyde $(0,42 \text{ m}^2/\text{m}^3)$ est de $2,2 \times 10^{-3}$, environ 2,2 fois plus faible par rapport au formaldéhyde (Figure II-7 : $4,93 \times 10^{-3}$), ce qui est encore supérieur à la différence de 30 % calculée à partir des coefficients de diffusion dans l'air. Cette différence suggère que la pente de la droite d'étalonnage dépend d'un ou plusieurs paramètres supplémentaires non inclus dans les équations II-12 et II-14, tel que l'influence de l'humidité sur l'émission des matériaux. Des études supplémentaires sont nécessaires afin d'investiguer ce point.



Figure II-14 : Influence du taux de charge sur la courbe d'étalonnage du PFS-DNPH pour CH₃CHO

Il est difficile d'évaluer la précision du PFS pour l'acétaldéhyde car il n'est pas possible de réaliser plusieurs mesures simultanément sur le même matériau avec la méthodologie d'étalonnage choisie. Cependant, l'écart type des résidus indique une dispersion de l'ordre de 17,5 μ g/m²/h (1 σ) des mesures autour de la courbe d'étalonnage. Cette valeur peut être considérée comme une limite haute de la précision et est supérieure à la plupart des mesures *in-situ* réalisées lors de cete thèse (Chapitre 3).

III-3-3-Évaluation de la limite de détection

La limite de détection a été estimée à partir d'une série de 24 blancs réalisée à 23°C dans la chambre d'essai d'émission. Ces blancs permettent de prendre en compte la contamination du filtre qui peut se produire au cours des phases de préparation et de retrait des PFS.

La figure II-15 présente la valeur de m/t mesurée pour chaque blanc sur l'axe de droite et son équivalent en taux d'émission sur l'axe de gauche. La limite de détection correspond à trois fois l'écart-type calculé sur la série des blancs convertie en taux d'émission à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage présentée sur la figure II-13. Ces résultats conduisent à une limite de détection de 3,3 ng/h pour une exposition de 6 heures, ce qui correspond à un taux d'émission de 4,6 μ g/m²/h. Cependant, la mesure #17 semble 2 fois plus élevée par rapport aux autres déterminations. Si celle-ci est éliminée de la série, la limite de détection détection décroit à 2,9 μ g/m²/h.

Il est intéressant de noter qu'une limite de détection (3σ) de 14,7 μ g/m²/h est déduite de l'incertitude associée à l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage lorsque celle-ci n'est pas forcée par zéro (non présenté). La différence observée entre cette valeur et celle déterminée sur une série de blancs suggère que la dispersion des mesures autour de la droite d'étalonnage n'est pas cohérente avec celle observée sur les blancs. Ce désaccord est probablement dû à la différence observée entre les 2 séries de mesures présentées sur la figure II-13. Cependant, la limite de détection à prendre en compte est bien celle déterminée à partir de la série de blancs.



Figure II-15 : Masses en acétaldéhyde prélevée sur des PFS blancs et taux d'émission associés. La ligne noire pleine et les lignes noires en pointillés représentent respectivement la moyenne et la moyenne ± l'écart-type des mesures.

III-3-4-Impact de facteurs d'influence sur la mesure

Les facteurs d'influence qui ont été étudiés lors de l'étude portant sur le formaldéhyde (Section III-2-1) sont : la conservation des filtres exposés et non exposés (Blondel 2010), la durée d'exposition du PFS (Blondel 2010) et la température ambiante (ce travail). L'influence de ces paramètres sur la mesure des émissions en acétaldéhyde n'a pas été étudiée dans ce travail mais des résultats similaires sont attendus pour les points suivants qui ne dépendent que du média de piégeage :

- la durée de prélèvement pour des temps d'exposition allant de 4 à 8 heures,
- la durée de conservation des PFS non exposés (jusqu'à 21 jours à -20°C),
- la durée de conservation des PFS exposés (jusqu'à 15 jours à -20°C).

Les tests réalisés dans cette thèse afin d'étudier l'influence de la température sur la réponse du PFS pour des mesures d'émission en formaldéhyde ont montré des écarts relatifs de l'ordre de 30 – 40 % entre la chambre d'essai d'émission et le PFS-DNPH pour des températures supérieures à 23°C. Les raison de ce désaccord ne sont pas faciles à énoncer et des tests supplémentaires devront être réalisés pour le formaldéhyde, mais aussi pour l'acétaldéhyde.

III-4-Conclusion

Des expériences d'étalonnage complémentaires ont été effectuées pour le PFS-DNPH afin de compléter la courbe d'étalonnage de Blondel (2010) dans la gamme 4,5 - $20 \,\mu g/m^2/h$. Les résultats obtenus confirment la linéarité de la réponse du PFS sur cette gamme d'émissions et démontrent que celui-ci peut être utilisé pour des mesures d'émissions en formaldéhyde inférieures à $20 \,\mu g/m^2/h$, similaires à celles rencontrées lors de mesures *in-situ* dans des appartements neufs (Chapitre 3).

Nous avons montré que l'étanchéité du PFS n'est pas parfaite et qu'une contamination est possible lors de mesures *in-situ*. Cependant, l'impact de cette contamination est minimisé car l'air qui pénètre à l'intérieur du PFS provient principalement de la surface échantillonnée. De plus, cette contamination est en partie éliminée lors du traitement des données car la masse moyenne prélevée sur les blancs lors des mesures *in-situ* est retranchée à celle d'un PFS exposé sur un matériau.

Le PFS-DNPH a été étalonné pour la mesure des émissions en acétaldéhyde de matériaux de construction et d'ameublement. La courbe d'étalonnage obtenue présente un coefficient directeur inférieur à celui observé pour le formaldéhyde. Cette différence peut en partie s'expliquer par l'utilisation d'un taux de charge plus faible lors de l'étalonnage pour l'acétaldéhyde. Des courbes d'étalonnage « semi-théoriques » ont été générées afin d'estimer le coefficient de réponse du PFS à différents taux de charge caractéristiques des environnements intérieurs. L'utilisation d'une courbe d'étalonnage obtenue à un taux de charge proche de celui observé dans les environnements intérieurs (0,4 - 1 m²/m³) conduira à des mesures PFS plus représentatives des émissions ambiantes.

La limite de détection obtenue pour l'acétaldéhyde est suffisamment basse pour des mesures dans les environnements intérieurs (4,6 μ g/m²/h pour une exposition de 6 heures) et la précision devrait permettre une comparaison semi-quantitative des émissions mesurées *insitu* aux valeurs seuils calculées pour l'étiquetage des matériaux de construction (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3). Par exemple, le rang A+ est obtenu pour un mur lorsque l'émission en acétaldéhyde est inférieure à 96 μ g/m²/h (cas où l'étiquetage est le plus sévère).

IV Développement et qualification d'un PFS colorimétrique pour la mesure des émissions en formaldéhyde

Le déploiement du PFS-DNPH sur site est facile à mettre en œuvre et est particulièrement bien adapté à une recherche exhaustive de sources d'émission (Chapitre 3). Néanmoins, l'analyse différée du filtre exposé reste un inconvénient majeur puisqu'elle conduit à une charge analytique lourde en laboratoire qui se répercute sur le coût des mesures. Le développement d'un PFS équipé d'un média de piégeage permettant une détermination colorimétrique *in-situ* du taux d'émission présente donc un intérêt majeur pour la mise en place de diagnostics rapides et à faible coût des émissions intérieures. A notre connaissance, il existe un seul PFS de ce type reporté dans la littérature scientifique (Chapitre 1, section II-2-

2-4) et celui-ci présente l'inconvénient d'utiliser une solution enzymatique instable (Shinohara et *al.* 2008).

L'étalonnage du PFS colorimétrique a été effectué en collaboration avec l'entreprise Ethera qui commercialise le média de piégeage (monolithe poreux dopé avec du Fluoral-P) et le dispositif d'analyse de celui-ci (spectrophotomètre et logiciel). Ce substrat de piégeage était initialement utilisé pour des mesures de concentrations en formaldéhyde dans l'air ambiant (Pinheiro et *al.* 2004; Descamps et *al.* 2010).

Cette partie présente le PFS-Fluoral-P et son principe de fonctionnement, la droite d'étalonnage obtenue pour des mesures d'émissions en formaldéhyde, les performances de ce dispositif et l'impact de certains facteurs d'influence (température, durée d'exposition, étanchéité) sur la mesure.

IV-1-Description du PFS-Fluoral-P

Le PFS-Fluoral-P est présenté sur la figure II-16. Ce dispositif présente une géométrie interne similaire à celle du PFS-DNPH (hauteur de prélèvement de 2 cm et diamètre interne de 3,7 cm). Un système de vis et de joints permet d'insérer un badge contenant le média de piégeage tout en assurant l'étanchéité du système. Deux prototypes construits par la société Ethera, de géométrie identique mais fabriqués à partir d'inox ou d'aluminium anodisé, ont été testés en laboratoire.



Figure II-16 : Schémas et photos du PFS-Fluoral-P

La surface de piégeage (Figure II-17) est composée d'un monolithe nanoporeux $(12 \times 5 \times 2 \text{ mm})$ fabriqué à partir d'une matrice sol-gel contenant du fluoral-P (Mariano et *al.* 2010). Ce composé est un réactif incolore spécifique au formaldéhyde dont le produit de la

réaction, la DiacétylDihydroLutidine (DDL), est coloré. La matrice sol-gel est préparée à partir d'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et de (3-Aminopropyl)triethoxysilane (APTES) (Mariano et *al.* 2010). Les monolithes sont préparés à partir de 5 mL d'une solution de fluoral-P (0,85 M en utilisant le méthanol comme solvant), 3,5 mL de TMOS, 0,17 mL d'APTES et 1,75 ml d'eau. L'équation de la réaction entre le formaldéhyde et le fluoral-P est présentée sur la figure II-18.



Figure II-17 : Badge contenant le monolithe (gauche) et monolithe sol-gel contenant du fluoral-P (Mariano et *al.* 2010). Le monolithe de droite a été exposé à une quantité plus élevée de formaldéhyde que celui de gauche.



Figure II-18 : Réaction chimique entre HCHO et le fluoral-P

Mariano et *al.* (2010) ont montré que la réponse du monolithe est linéaire avec l'exposition au formaldéhyde, défini comme étant le produit de la concentration et du temps d'exposition. Cette propriété suggère que le monolithe peut être utilisé en mode de prélèvement passif.

La réponse du média de piégeage à une exposition au formaldéhyde est déterminée de la façon suivante :

- chaque monolithe (inséré dans un badge, cf. Figure II-17) est identifié à l'aide d'un lecteur de codes-barres (Figure II-19). Une mesure d'opacité du monolithe à 410 nm est effectuée avant (OP_i) et après (OP_f) l'exposition sur un matériau,
- les opacités mesurées permettent de calculer la variation de densité optique (ΔDO) induite par l'exposition du monolithe au formaldéhyde (Équation II-21),

$$(\Delta DO)_{\acute{e}chantillon} = Log(\frac{OP_f}{OP_i})$$
 Équation II-21

- la variation horaire de densité optique $(\Delta DO/t)_{échantillon}$ (h⁻¹) est calculée en considérant la durée d'exposition (t),

- la réponse d'un PFS est déterminée en soustrayant le Δ DO/t obtenu pour des blancs au Δ DO/t mesuré par le PFS exposé sur un matériau (Équation II-22).



Figure II-19 : Lecteur optique (gauche) et lecteur de codes barre (droite) fournis par la société Ethera (source : http://www.ethera-labs.fr/)

IV-2-Étalonnage du PFS

La droite d'étalonnage a été construite à partir de mesures réalisées en chambre d'essai d'émission, sur la base d'une méthodologie similaire à celle appliquée pour le PFS-DNPH (Section II), en utilisant des matériaux solides présentant une surface plane. Les matériaux sont des produits d'utilisation courante achetés dans une enseigne de grande distribution, découpés en plaque de 10×15 cm et recouverts d'aluminium adhésif à l'exception d'une face (Section II).

Les conditions opératoires de la chambre d'essai d'émission sont présentées dans la section II. Deux prélèvements actifs ont été effectués afin de mesurer le taux d'émission moyen de chaque matériau selon la méthode normalisée ISO 16000-9 (2006) et 1 à 4 PFS ont ensuite été exposés à l'intérieur de la chambre d'essai dans les même conditions de température et d'humidité relative. La durée d'exposition des PFS était de 6 heures.

Onze matériaux différents ont été utilisés pour construire la courbe d'étalonnage (Tableau II-1). Cinq de ces matériaux sont constitués de particules de bois maintenues ensemble par un liant et font partie des matériaux les plus émissifs (T > 100 μ g/m²/h). Trois des matériaux ont été réutilisés à plusieurs semaines d'intervalle (plaque de fibres-gypse, médium teinté et bois aggloméré #2). Seul le bois aggloméré #2 présente une réduction sensible de l'émission en formaldéhyde dans le temps (décroissance d'environ 17 % de l'émission sur 7 jours).

Matériaux	T (chambre d'essai) (µg/m²/h)	PFS #	Durée d'exposition (min)	$\Delta DO/t (h^{-1})$
Bois aggloméré #1		1	361	3,2E-02
	00.9	2	363	3,1E-02
	99,8	3	364	3,2E-02
		4	365	3,2E-02
Plaque fibre-gypse	5,2 -	1	360	2,7E-03
		2	360	2,6E-03
Médium teinté	37,0	1	379	1,2E-02
		2	370	1,2E-02
		3	364	1,1E-02
	39,6	1	372	1,2E-02
Médium teinté		2	369	1,2E-02
		3	371	1,1E-02
	328,4	1	383	8,9E-02
Liège		2	384	8,8E-02
		3	384	8,3E-02
Médium #1	108,5	1	391	4,1E-02
		2	389	3,9E-02
		3	388	3,8E-02
Bois hydrofugé	127,2	1	373	3,8E-02
		2	368	3,5E-02
		3	367	3,4E-02
Bois aggloméré #2	199,3	1	378	4,6E-02
		2	376	4,7E-02
		3	374	4,7E-02
Dois coolomárá #2	165.9	1	391	3,7E-02
Bois aggiomere #2	105,8	2	365	4,1E-02
Médium teinté	45,5	1	370	1,4E-02
Plaque fibre-gypse	6,6	1	372	2,7E-03
		2	371	2,8E-03
		3	370	2,5E-03
Planche de pin	9,8	1	366	7,3E-03
		2	365	7,6E-03
		3	364	7,9E-03
	4,4	1	373	3,8E-03
OSB		2	372	3,8E-03
		3	371	4,1E-03
Delessor 1 (22.0	1	367	1,2E-02
bois contreptaque	52,0	2	366	7,4E-03
Médium #2	7,1	1	365	1,5E-03

Tableau II-1 : Matériaux employés pour l'étalonnage du PFS-Fluoral-P

La droite d'étalonnage obtenue en représentant Δ DO/t en fonction du taux d'émission mesuré en chambre d'essai est présentée sur la figure II-20. Les expériences ont montré que la courbe d'étalonnage semble présenter deux zones de réponses différentes, selon que le taux d'émission du matériau est inférieur ou supérieur à 10 µg/m²/h (Figure II-20). Il est important de noter que seulement 4 points de mesure ont été effectués à des taux d'émission inférieurs à 10 µg/m²/h en raison de la difficulté à trouver des matériaux émettant dans cette gamme. Néanmoins, une réponse différente du PFS pour des taux d'émission inférieurs ou supérieurs à 10 µg/m²/h semble confirmée par une comparaison des PFS-Fluoral-P avec les PFS-DNPH (Chapitre III, section III-5). Des résultats en bien meilleur accord sont obtenus lorsque 2 courbes d'étalonnage différentes sont utilisées pour calculer les taux d'émission mesurés par le PFS-Fluoral-P. La présence de deux zones de réponses différentes pourrait provenir d'une saturation des sites réactifs disponible en surface du monolithe nanoporeux à des taux d'émission supérieurs à $10 \ \mu g/m^2/h$. Le formaldéhyde réagirait alors avec les sites de fluoral-P situés au cœur du monolithe.



Figure II-20 : Courbe d'étalonnage du PFS-Fluoral-P

Une relation de linéarité entre la réponse du PFS et l'émission du matériau a été établie sur une gamme d'émissions comprises entre 4,4 et 328 μ g/m²/h, avec un coefficient de détermination égal à 0,959 pour les taux d'émission supérieurs à 10 μ g/m²/h et 0,815 pour les taux d'émission inférieurs à 10 μ g/m²/h. Les équations des courbes avec leurs incertitudes à 1 σ sont :

$$y = (2, 43 \pm 0, 11) \times 10^{-4}x + (4, 39 \pm 1, 82) \times 10^{-3} \text{ si } \text{T} > 10 \,\mu\text{g/m}^2/\text{h}$$
Équation II-23
$$y = (6, 71 \pm 0, 57) \times 10^{-4}x \qquad \text{si } \text{T} < 10 \,\mu\text{g/m}^2/\text{h}$$
Équation II-24

Les erreurs relatives associées à la détermination des coefficients directeurs des droites d'étalonnage pour les taux d'émission inférieurs et supérieurs à 10 μ g/m²/h représentent respectivement 8,5 et 4,5 % à 1 σ . L'erreur relative associée à l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage déterminée pour les taux d'émission supérieurs à 10 μ g/m²/h est élevée (41,4 % à 1 σ) et conduira à une incertitude élevée pour les mesures de taux d'émission proche de 10 μ g/m²/h.

L'équation II-15 montre que la pente de la droite d'étalonnage est égale au terme suivant :

$$pente = K \frac{S_{média \ piégeage}}{l} (L + \frac{D}{a} \frac{S_{ech}}{V_{ch}})$$
Équation II-25

La hauteur de la couche de diffusion L a été déterminée à 5,3 cm lors des expériences d'étalonnage du PFS-DNPH. Il est donc possible de déterminer une valeur de la constante K de $0,81 \ \mu g^{-1}$ à partir de l'équation ci-dessus.

Les courbes d'étalonnage « semi-théoriques » à différents taux de charge ont été générées à partir de la droite d'étalonnage expérimentale pour T > 10 μ g/m²/h, des conditions opératoires de la chambre d'essai d'émission et de l'équation II-25. L'ordonnée à l'origine des courbes d'étalonnage est considéré constante à une valeur de 4,4×10⁻³ h⁻¹. Comme indiqué pour le PFS-DNPH, les courbes présentées sur la figure II-21 permettront de comparer les mesures *in-situ* de taux d'émission aux seuils de l'étiquetage des matériaux.



Figure II-21 : Influence du taux de charge sur la courbe d'étalonnage du PFS-Fluoral-P

IV-3-Performances du PFS

IV-3-1-Évaluation de la répétabilité

Afin d'évaluer la répétabilité des mesures, il est recommandé d'effectuer des séries d'au moins 10 mesures à différents taux d'émission. Cependant, en raison des dimensions du PFS, il n'a pas été possible de réaliser plus de 4 mesures simultanément sur un même matériau. Les coefficients de variation (1 σ) présentés dans le tableau II-2 et la figure II-22 ont donc été calculés sur la base des 3 ou 4 réplicas réalisés sur les 10 matériaux du tableau II-1. La gamme d'émissions couvertes est 4 - 328 μ g/m²/h.

Le coefficient de variation augmente de 0,7 % à 4,8 % lorsque le taux d'émission diminue de 328 à $4 \mu g/m^2/h$, ce qui est cohérent avec une erreur plus importante pour les taux d'émission bas. Il est intéressant de noter que la précision (1 σ) d'environ 3 % obtenue à 100 $\mu g/m^2/h$ pour le PFS-Fluoral-P est 2,5 à 3 fois meilleure que celle déterminée pour le PFS-DNPH. Cette différence peut s'expliquer en partie par la mesure d'opacité réalisée avant et après le prélèvement qui permet d'éliminer les effets d'une contamination du monolithe avant et après le prélèvement.

La répétabilité calculée à partir de l'écart type des résidus de la courbe d'étalonnage est égale à 3,4 μ g/m²/h pour T > 10 μ g/m²/h et 2,5 pour T < 10 μ g/m²/h. Ces valeurs sont du

même ordre de grandeur que les écart-types présentés dans le tableau II-2, suggérant que la dispersion des mesures autour de la droite d'étalonnage est cohérente avec la précision déterminée au sein de chaque groupe de mesures.

Matériaux	Nombre de PFS exposés	Taux d'émission (µg/m²/h)	Écart type (1σ, μg/m²/h)	Coefficient de variation (10,%)
Bois aggloméré #1	4	99,8	1,8	1,8
Médium teinté	3	37,0	1,6	4,4
Médium teinté	3	39,6	1,4	3,6
Liège	2	328,4	2,3	0,7
Médium #1	3	108,5	3,6	3,3
Bois hydrofugé	2	127,2	2,8	2,2
Bois aggloméré #2	3	199,3	2,8	1,4
Plaque fibre-gypse	3	6,6	0,3	4,7
Planche de pin	3	9,8	0,4	4,0
OSB	3	4,4	0,2	4,8

Tableau II-2 : Coefficients de variation observés pour la mesure de taux d'émission avec le PFS-Fluoral-P



Figure II-22 : Variation du CV du PFS-Fluoral-P avec le taux d'émission

IV-3-2-Évaluation de la limite de détection

Deux séries de 5 blancs ont été exposées sur une plaque de verre non émissive et en l'absence de matériaux dans la chambre d'essai d'émission. Ces mesures, réalisées à 23°C sur une durée de 6 heures, sont présentées sur la figure II-23.

Le blanc #4 a été retiré car la valeur de Δ DO/t était aberrante. La limite de détection à 3 σ calculée à partir de la dispersion des blancs est de 1,4 µg/m²/h. Pour le PFS-DNPH, Shinohara et *al.* (2007) et Blondel et *al.* (2010) ont reporté des limites de détection respectives de 0,9 (8 heures de prélèvement) et 1,2 µg/m²/h (6 heures de prélèvement). La limite de détection du PFS-Fluoral-P est donc du même ordre de grandeur que celle des deux autres préleveurs et est suffisamment basse pour une utilisation dans des environnements intérieurs.

Par exemple, le rang A+ est obtenu pour un mur lorsque l'émission en formaldéhyde est inférieure à $5 \mu g/m^2/h$ (cas où l'étiquetage est le plus sévère).



Figure II-23 : Valeurs de blancs $(\Delta DO/t)_{blanc}$ et taux d'émission associés. La ligne noire pleine et les lignes noires en pointillés représentent respectivement la moyenne et la moyenne \pm l'écart-type des mesures.

IV-3-3-Étanchéité du PFS-Fluoral-P

L'étanchéité du PFS a également été vérifiée en comparant la réponse des échantillonneurs exposés sur une plaque de verre (blancs) en présence d'un matériau aux concentrations obtenues en chambre d'essai d'émission (Figure II-24).

Les résultats montrent que $(\Delta DO/t)_{blanc}$ augmente avec la concentration en formaldéhyde, indiquant un problème d'étanchéité similaire à celui observé pour le PFS-DNPH, avec des écarts importants entre les blancs réalisés à une même concentration qui pourraient être dus à des niveaux d'étanchéité différents entre deux PFS. En utilisant la courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-20 afin de convertir ($\Delta DO/t$)_{blanc} en taux d'émission, nous obtenons une valeur de contamination moyenne d'environ 2 µg/m²/h pour une concentration dans la chambre de 40 µg/m³. Une contamination du même ordre de grandeur est observée pour le PFS-DNPH (Figure II-9). De manière identique, il est possible de chiffrer des contaminations équivalentes à environ 8 et 20 µg/m²/h pour des concentrations respectives de 200 µg/m³ et de 500 µg/m³. Comme indiqué pour le PFS-DNPH, l'impact de ce problème d'étanchéité sera minimisé lors de mesures *in-situ* car (i) l'air pénétrant à l'intérieur du PFS provient principalement de la surface échantillonnée, (ii) les concentrations ambiantes en formaldéhyde excédent rarement 100 µg/m³ et (iii) la mesure de blanc lors des prélèvements *in-situ* est retranchée.



Figure II-24 : Étanchéité du PFS-Fluoral-P. Comparaison des valeurs de blancs (ΔDO/t)_{blanc} en fonction de la concentration en formaldéhyde mesurée dans la chambre d'essai d'émission.

IV-4-Étude des facteurs d'influence sur la mesure PFS

Cette partie présente l'impact de certains paramètres opératoires ou environnementaux sur la réponse du PFS. Les paramètres évalués sont la durée d'exposition, la température ambiante et le matériau utilisé dans la construction du PFS.

IV-4-1-Durée d'exposition

Cinq séries de 3 PFS ont été exposées sur le même matériau dans la chambre d'essai d'émission avec des durées de prélèvement différentes pour chaque série. Les durées de prélèvement choisies sont 1, 3, 6, 9 et 24 heures. Ces prélèvements ont été effectués sur une plaque de médium (taux d'émission mesuré en chambre ~ 70 μ g/m²/h). La valeur moyenne des blancs ((Δ DO/t)_{blanc}= 1,1×10⁻³ h⁻¹) a été retranchée aux réponses des PFS. Les résultats sont présentés sur la figure II-25.

Les différences de Δ DO/t observées entre chaque série de mesures sur la figure II-25 ne sont pas significatives par rapport aux écarts-types (1 σ) calculés. Ces résultats démontrent que la réponse horaire du PFS est indépendante de la durée de prélèvement pour des expositions comprises entre 1 et 24 heures. La courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-20 est donc valable pour cette gamme de durée de prélèvements. Exposer un PFS sur une durée supérieure à 6 heures devrait permettre de réduire la limite de détection, (Δ DO/t)_{blanc} étant aussi indépendant de la durée de prélèvement sur la gamme 1 - 24 h (voir ci-dessous).

La limite de détection pourrait donc être abaissée à $0,7 \ \mu g/m^2/h$ pour une exposition de 24h. De plus, l'absorbance maximale mesurable avec le lecteur optique est égale à 2, ce qui correspond à des taux d'émissions maximales mesurables respectifs d'environ 2000 et 8000 $\mu g/m^2/h$ pour 2 et 6 heures de prélèvement. A l'opposé, réduire le temps de prélèvement à 1h

permettrait de réaliser des diagnostics de sources très rapides en air intérieur. Dans ce cas, la limite de détection estimée pour un prélèvement de 1h est de 3,4 μ g/m²/h.



 $\label{eq:Figure II-25} Figure \ II-25: Moyenne et écart-type (1 \ \sigma) de la réponse du PFS colorimétrique (N= 3) sur un médium pour 5 durées de prélèvement différentes.$

Cinq blancs ont également été placés dans la chambre d'émission en l'absence de matériau sur une durée de 7 jours afin d'observer l'évolution de la réponse des blancs (Figure II-26). Le 4^e blanc a été retiré parmi les résultats du 1^{er} jour car son résultat était aberrant. La réponse des blancs ne varie pas significativement sur 48 heures, mais celle-ci commence à baisser à partir du 5^e jour, jusqu'à ce que la différence d'opacité devienne négative. Cette réduction de la réponse des monolithes pourrait être due à l'hydrolyse du Fluoral-P par l'humidité ambiante (Dagnélie 2009). Les monolithes pourraient donc être conservés durant quelques jours à température ambiante avant une mesure de taux d'émission.



Figure II-26 : Réponses des blancs en fonction du temps après la première utilisation des blancs

IV-4-2-Température ambiante

Afin de vérifier l'impact de la température ambiante sur la réponse du PFS, des essais ont été effectués à 23, 30, 35 et 40 °C sur un bois aggloméré (T= 166 μ g/m²/h à 23°C), un médium (T= 109 μ g/m²/h à 23°C) et un bois hydrofugé (T= 127 μ g/m²/h à 23°C). Deux prélèvements actifs ont été effectués sur des cartouches de 2,4-DNPH afin de mesurer le taux d'émission du matériau selon la norme ISO 16000-9 (2006). Trois PFS ont été exposés sur le médium et le bois aggloméré et 2 sur le bois hydrofugé à chaque température. Les Δ DO/t mesurés ont été convertis en taux d'émission en utilisant la courbe d'étalonnage présentée sur la figure II-20.

Les résultats sont présentés avec la droite 1:1 sur la figure II-27. Ces résultats indiquent que la température a un effet significatif sur la réponse du PFS, avec un impact plus faible par rapport au PFS-DNPH (Figure II-10). En effet, les moyennes des écarts relatifs entre les taux d'émission mesuré par la chambre d'émission et le PFS-Fluoral-P à 23°C, 30°C, 35°C et 40°C sont respectivement égales à 17 %, 17 %, 23 % et 25 %. Il est également important de noter que la courbe d'étalonnage est utilisée en dehors de sa gamme de taux d'émission lorsque la température est supérieure à 35°C (T > 400 μ g/m²/h).

En phase solide, Dagnélie (2009) a montré que la vitesse de la réaction entre le fluoral-P et le formaldéhyde diminue avec la température. Pour une concentration en formaldéhyde de 10 ppb, Dagnélie reporte des diminutions de l'intensité de fluorescence mesuré d'environ 8 et 32 % pour des augmentations de température respectives de 10 et 40°C, ce qui semble cohérent avec les observations reportées sur la figure II-27.

Cependant, il est intéressant d'observer un effet similaire de la température pour les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P. Cette observation suggère qu'un processus indépendant du média de piégeage peut aussi être en partie responsable des écarts observés. Par exemple : l'humidité absolue (croissante avec la température à humidité relative constante) comme cela a été discuté en section III-2-2-3 pour le PFS-DNPH et en section IV-4-1 pour le PFS-Fluoral-P.

L'impact de la température ambiante sur des mesures en air intérieur reste faible, la température dans les environnements intérieurs étant généralement comprises entre 17 et 29°C. L'erreur introduite sur la mesure par une température ambiante différente de 23°C devrait être inférieure à 20 %. De plus, les résultats d'une étude portant sur la hiérarchisation des sources d'émission ne devraient pas être impactés par la température ambiante puisque la figure II-27 suggère que l'erreur relative introduite sur la mesure est similaire d'un matériau à l'autre.



Figure II-27 : Impact de la température sur la réponse du PFS-Fluoral-P pour la mesure des émissions en formaldéhyde. Moyenne (2 à 6 réplicas) et écart type du taux d'émission mesurés par PFS en fonction de la moyenne et de l'écart type (2 réplicas) du taux d'émission mesurés en chambre d'essai d'émission à différentes températures (haut).

IV-4-2-Matériau employé pour construire le PFS

Deux types de matériaux ont été employés afin de construire le PFS-Fluoral-P utilisé dans ce travail : de l'acier inoxydable et de l'aluminium anodisé. Les mesures présentées plus haut ont été effectuées avec des PFS en acier inoxydable.

Quelques étalonnages ont aussi été menés avec des PFS en aluminium, métal plus léger que l'acier inoxydable. Ces étalonnages sont comparés aux résultats obtenus avec le PFS en acier inoxydable sur la figure II-28. La figure montre que les points d'étalonnage obtenus avec des PFS en aluminium sont cohérents avec la courbe d'étalonnage précédemment présentée en figure II-20 et que le type de matériau utilisé pour construire le PFS ne semble pas avoir un impact significatif sur la mesure.



Figure II-28 : Comparaison des résultats obtenus avec les PFS-Fluoral-P en acier et en aluminium

IV-5-Conclusion

Un PFS colorimétrique permettant une mesure directe des émissions en formaldéhyde sur site a été étalonné en laboratoire. Cet échantillonneur est composé d'un monolithe nanoporeux contenant du fluoral-P, un réactif sélectif au formaldéhyde qui conduit à la formation d'un produit de réaction coloré. La limite de détection de ce PFS a été déterminée à $1,4 \ \mu g/m^2/h$ pour une exposition de 6 heures mais des prélèvements allant de 1 à 24 heures peuvent être envisagés en fonction des contraintes. L'étanchéité du PFS n'est pas parfaite mais suffisante pour une utilisation au sein d'un environnement intérieur.

De façon identique au PFS-DNPH, il a été montré que la réponse dépend de la température ambiante. Cependant, les variations de température généralement observées en air intérieur sont faibles $(23 \pm 6^{\circ}C)$ et l'erreur introduite sur la mesure du taux d'émission sera inférieure à 20 %.

V Conclusion

L'étalonnage du PFS-DNPH a été complété afin de vérifier la linéarité de la réponse dans la gamme 4,5 - 20 μ g/m²/h pour le formaldéhyde. Les mesures réalisées confirment la linéarité avec le taux d'émission. Le PFS-DNPH a également été étalonné pour la mesure des émissions en acétaldéhyde de matériaux de construction et d'ameublement. La limite de détection obtenue est égale à 4,6 μ g/m²/h pour une exposition de 6 heures. Cette LD est suffisamment basse pour employer le PFS dans les environnements intérieurs.

Cependant, l'analyse différée de dizaines de PFS en laboratoire suite à une étude de diagnostic de sources d'émission représente un inconvénient majeur. Un second PFS a lecture rapide, ne nécessitant pas d'analyse en laboratoire, a été développé et étalonné pour le formaldéhyde en partenariat avec la société Ethera. La limite de détection $(1,6 \ \mu g/m^2/h)$, la précision de quelques pourcents et la gamme d'étalonnage couverte $(4 - 328 \ \mu g/m^2/h)$

permettent des mesures en air intérieur avec des durées d'exposition ajustables de 1 à 24 heures.

L'étanchéité des PFS présentés dans ce chapitre est perfectible, une contamination étant possible en cas de déploiement dans les environnements intérieurs. Cependant, l'air qui pénètre au sein du PFS devrait provenir essentiellement de la surface échantillonnée et la masse moyenne prélevée sur les blancs est retranchée à celle d'un PFS exposé sur un matériau. L'impact d'une contamination sur les mesures de taux d'émission dans les environnements intérieurs devrait donc être réduit.

Il a été montré que la réponse des PFS est également dépendante de la température, ce qui pourra impacter la validité des mesures dans le cas des environnements intérieurs où la température est supérieure à 30°C. Mais l'ensemble des émissions mesurées sera entachée d'une erreur relative similaire, il restera donc possible de comparer les matériaux entre eux lors d'un diagnostic de sources d'émission.

Des études complémentaires sont également nécessaires pour évaluer l'impact de l'humidité sur la réponse des PFS ainsi que pour identifier les causes des écarts de la réponse des PFS avec une augmentation de la température.

Chapitre 3 : Diagnostic de sources d'émission en air intérieur -Déploiement des PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P sur site

Après le manque d'outils et d'études sur le terrain constaté et les travaux menés sur les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P, ceux-ci ont été utilisés dans des conditions réelles de prélèvement.

Le PFS-DNPH a été déployé au sein de 13 appartements neufs non meublés et 8 établissements scolaires présentant des concentrations élevées en formaldéhyde. Le PFS-Fluoral-P a été déployé en parallèle au PFS-DNPH au sein de 4 des 8 établissements mentionnées ci-dessus. Ce chapitre présente la méthodologie mise en place afin de réaliser un diagnostic des sources d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde en air intérieur, le contexte et les objectifs des deux études et les résultats obtenus.

I Méthodologie retenue pour un diagnostic des sources d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde

Les objectifs d'un diagnostic de sources d'émission sont de fournir des informations sur la nature des sources présentes, de quantifier l'intensité de leurs émissions et d'évaluer leur impact sur la QAI en chiffrant leur contribution à l'émission totale de certains polluants ciblés.

Les PFS que nous avons déployés permettent de quantifier les émissions continues de formaldéhyde et d'acétaldéhyde des matériaux de construction et d'ameublement, suspectées d'être des déterminants majeurs de la pollution de l'air intérieur dans les bâtiments.

La méthodologie mise en place a impliqué les actions suivantes :

- 1) identifier les différents matériaux potentiellement émetteurs et métrer les surfaces couvertes ;
- 2) mesurer le taux de renouvellement de l'air dans la pièce échantillonnée ;
- mesurer les concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde à l'intérieur de la pièce et à l'extérieur du bâtiment ;
- 4) mesurer les taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde des différents matériaux identifiés ;
- 5) chiffrer les contributions des différents émetteurs à l'émission totale en formaldéhyde et en acétaldéhyde et évaluer des stratégies de réduction des concentrations.

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble de ces points afin de décrire les sources d'émission identifiées dans des logements neufs et des établissements scolaires. Les mesures du taux de renouvellement de l'air et des concentrations intérieures et extérieures en polluants sont utiles afin de caractériser les bâtiments étudiés. Ces mesures sont aussi nécessaires pour évaluer la représentativité des mesures PFS et les stratégies de réduction des concentrations intérieures en polluants (5^{ème} point).

I-1-Identification des émetteurs potentiels et métrage des surfaces

Le nombre et la diversité des matériaux présents dans les environnements intérieurs nécessitent de restreindre le nombre de matériaux à échantillonner et les réplicas qui pourront être effectués durant une campagne de mesures. Les principaux critères retenus pour le choix des matériaux à échantillonner sont la surface couverte par le matériau et sa composition. Les matériaux à base de bois étant souvent plus émetteurs en formaldéhyde, ils seront privilégiés par rapport aux autres types de matériaux. Les matériaux de type carrelage et métal sont généralement peu émetteurs et ne seront pas prioritaires pour l'échantillonnage. L'échantillonnage des autres types de matériaux dépendra de la surface couverte. Les matériaux couvrant des surfaces inférieures au m² ne seront pas échantillonnés si le nombre de matériaux différents est important.

Certains matériaux n'ont pas été échantillonnés par manque de PFS disponibles, principalement dans les établissements scolaires. Dans ce cas, les matériaux non échantillonnés ont été déplacés dans une autre pièce lorsque cela était possible, afin de pouvoir utiliser le modèle d'équilibre des masses décrit en section I-5 sans négliger de sources d'émission.

I-2-Mesure du taux de renouvellement de l'air

Les mesures ont été effectuées selon la norme ASTM E 741-00 (2006). Du CO_2 pur est injecté au centre de la pièce afin d'atteindre un rapport de mélange supérieur à 4000 ppm. Le volume de gaz injecté est contrôlé à l'aide d'un compteur à gaz et un ventilateur est utilisé pour homogénéiser rapidement l'air de la pièce. La décroissance temporelle du rapport de mélange en CO_2 est suivie en continu sur plusieurs heures avec une sonde Datalogger Testo 400. La durée minimale de la mesure correspond au temps nécessaire pour que l'air de la pièce soit entièrement renouvelé, elle dépend donc du type d'environnement et peut s'étendre de 1 à 10 heures. En émettant l'hypothèse que le CO_2 est bien mélangé dans la pièce et que sa variation temporelle ne dépend que du renouvellement de l'air, c'est à dire qu'il n'existe aucun autre processus de formation ou d'élimination du CO_2 , sa décroissance temporelle suit une cinétique d'ordre 1 qui peut être décrite par l'équation III-1 :

$$\frac{dC}{dt} = -a(C - C_b)$$
Équation III-1

où *a* est le taux de renouvellement de l'air (h⁻¹), *t* le temps (h) et *C* et C_b les rapports de mélange en CO₂ à l'intérieur de la pièce et à l'extérieur du bâtiment (ppm).

L'intégration de l'équation précédente conduit à l'équation III-2, où C_0 et C_t sont les rapports de mélange en CO_2 à l'intérieur de la pièce juste après l'injection (lorsque la concentration en CO_2 est homogène dans l'ensemble de la pièce) et à un temps t après injection :

$$\ln(C_t - C_b) = -at + \ln(C_0 - C_b)$$
Équation III-2

La relation linéaire décrite par l'équation III-2 montre que le taux de renouvellement de l'air (*a*) peut être déterminé à partir de la pente de la droite obtenue en traçant ln (Ct-C_b) = f(t). Un exemple de courbe de décroissance de CO₂ est présenté en annexe 9.

Les mesures réalisées dans différents types d'environnements intérieurs (écoles, appartements) au cours de ce travail couvrent une gamme de valeurs de 0,03 à 1,02 h⁻¹. Cependant, il est important de noter que pour les études présentées dans ce chapitre, les mesures des taux de renouvellement de l'air et des concentrations en COV ne sont pas représentatives d'une utilisation normale des bâtiments, car seules les entrées d'air en provenance de l'extérieur ont été rendues possibles, les issues en communication (portes, ouvertures...) avec des pièces adjacentes ayant été isolées. Ces conditions opératoires ont été retenues afin de simplifier l'emploi du modèle d'équilibre des masses présenté en section I-5. Si les communications entre pièces n'avaient pas été isolées, l'emploi du modèle aurait alors nécessité des mesures de concentration dans la totalité des pièces adjacentes, ainsi que la mesure des contributions de toutes ces pièces au renouvellement de l'air de la salle échantillonnée.

I-3-Mesure des concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde

Les mesures ont été effectuées par échantillonnage actif selon la norme NF ISO 16000-3 (Chapitre 1, section II-1-3). L'air ambiant est pompé à débit constant à travers une cartouche de 2,4-DNPH en utilisant un débit d'air de 1 L/min pour un temps de prélèvement de 6 heures.

La cartouche est ensuite analysée en différé au laboratoire par HPLC/UV (Annexe 7). Les limites de détection pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont de $0,03 \ \mu g/m^3$.

I-4-Mesure des taux d'émission en formaldéhyde et en acétaldéhyde

Les taux d'émission des différentes surfaces ont été mesurés pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde à l'aide du PFS-DNPH (Chapitre 2, section III). Les taux d'émission en formaldéhyde ont aussi été mesurés avec le préleveur PFS-Fluoral-P (Chapitre 2, section IV) lors d'un exercice de comparaison. La durée des prélèvements était comprise entre 5 et 7 heures. Les valeurs de taux d'émission indiquées dans ce manuscrit ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage présentées dans le chapitre 2, caractéristiques des conditions opératoires utilisées dans la chambre d'essai d'émission. Ces valeurs reflètent donc les émissions qui seraient obtenues si le matériau était placé à l'intérieur de la chambre d'essai d'émission à la température de la pièce.

Pour chaque campagne, de 2 à 7 blancs ont été effectués, afin que ceux-ci soient les plus représentatifs de l'environnement étudié (contamination liée à la manipulation du préleveur, étanchéité du préleveur, contamination potentielle de la solution de 2,4-DNPH...). Les blancs ont été posés sur une plaque de verre non émissive au sein de la pièce échantillonnée.

Après exposition, les PFS-DNPH ont été conservés à -20°C et les analyses par HPLC/UV ont été effectuées dans les deux semaines suivant l'échantillonnage. Les PFS-Fluoral-P ont été analysés directement sur site par spectrophotométrie après échantillonnage (Chapitre 2, section IV).

I-5-Évaluation de la représentativité des mesures PFS

Un modèle d'équilibre des masses est utilisé suite à chaque campagne afin de déterminer si les mesures PFS sont représentatives des émissions ambiantes, et si nécessaire, de chiffrer l'efficacité de scénario d'amélioration de la QAI

Le modèle est construit sur 3 hypothèses :

- l'air est homogène dans la pièce échantillonnée,
- une absence d'émission ponctuelle,
- une réactivité chimique négligeable en phase homogène gazeuse et à la surface des matériaux.

Le modèle incorpore 4 processus pouvant impacter la concentration des COV dans l'air intérieur. Deux processus contrôlent l'apparition des COV dans l'air de la pièce : la transmission de l'extérieur vers l'intérieur du bâtiment (composante extérieure de l'équation III-3) et les émissions des matériaux (composante d'émission de l'équation). Le renouvellement de l'air et l'adsorption sur les surfaces contrôlent la disparition des COV de l'air ambiant (composante d'élimination de l'équation). Ces quatre processus peuvent être mis en équation et la variation temporelle de la concentration d'un COV est alors exprimée par l'équation suivante :



C et C_0 sont les concentrations respectives d'un COV ($\mu g/m^3$) dans l'air intérieur et à l'extérieur du bâtiment, *t* la variable de temps (h), *P* le taux de pénétration du COV lors de l'apport extérieur, *a* le taux de renouvellement de l'air (h⁻¹), *Q* l'émission totale dans la pièce ($\mu g/h$), *V* le volume de la pièce (m^3) et *k* la constante d'élimination du COV (h⁻¹).

Lorsque le système est dans un état d'équilibre (dC/dt=0), l'équation III-3 permet de calculer l'émission total d'un COV en posant :

$$\mathbf{Q}_{\text{estimée}} = \mathbf{V}(\mathbf{C}(\mathbf{a} + \mathbf{k}) - \mathbf{PaC}_{\mathbf{0}})$$
Équation III-4

La concentration C_0 peut avoir plusieurs origines, l'air extérieur au bâtiment et l'air des pièces adjacentes à la pièce échantillonnée. Dans le cadre des campagnes de mesures

présentées dans ce manuscrit, nous avons isolé les issues ne menant pas à l'extérieur du bâtiment afin de s'assurer que l'air entrant dans la pièce ne provient que de l'extérieur, et de simplifier ainsi l'emploi du modèle. Cette procédure permet de minimiser les sources d'erreur associées à l'utilisation de l'équation III-4.

En examinant les relations entre les concentrations extérieures et intérieures, Lewis (1991) a déterminé que le taux de pénétration des gaz non réactifs, P, pouvait être considéré égal à 1. Dans ce cas, la concentration en COV dans l'air transféré de l'extérieur vers l'intérieur ne change pas. Une valeur unitaire de P a été employée pour l'ensemble des composés non réactifs étudiés au cours de cette thèse.

L'utilisation de l'équation III-4 nécessite l'évaluation d'une constante d'élimination du COV : k. Cette constante dépend de la nature des matériaux présents et du rapport surface/volume et est évaluée à partir de l'équation suivante :

$$\mathbf{k} = \mathbf{c} \frac{\mathbf{s}}{\mathbf{v}}$$
 Équation III-5

c est la vitesse de dépôt du COV (m/h), *S* la surface totale des matériaux (m²) et *V* le volume de la pièce (m³). Une valeur de *k* égale à 0,34 h⁻¹ a été récemment mesurée dans des logements d'étudiant (Blondel 2010, Plaisance et *al.* 2013), en bon accord avec les quelques valeurs reportées dans la littérature : 0,40 h⁻¹ (Traynor et *al.* 1982) et 0,36 h⁻¹ (Liu et *al.* 2006).

A partir des valeurs de k, S et V mesurées dans les logements d'étudiant (Blondel 2010), il est possible de calculer une valeur de c égale à 0,105 m/h. Cette valeur est ensuite employée pour calculer la constante de disparition k à partir des rapports S/V mesurés lors des campagnes de mesures. A notre connaissance, la valeur de k n'a pas été déterminée pour l'acétaldéhyde et la valeur de k employée dans la suite de ce chapitre est celle du formaldéhyde.

Les autres paramètres de l'équation III-4 (a, C_0 et V) sont mesurés durant chaque campagne (Chapitre 2, section III-1). L'émission totale d'un COV est alors calculée à partir de cette équation et la valeur obtenue est comparée à l'émission totale déduite des mesures PFS. Cette étape est importante afin d'estimer la représentativité des émissions mesurées par PFS puisque la mesure fournit un taux d'émission caractéristique des conditions d'utilisation de la chambre d'essai d'émission.

Afin d'évaluer l'efficacité de stratégies d'amélioration de la QAI dans le cadre de l'étude portant sur les établissements scolaires, l'équation III-4 a été modifiée pour calculer un abattement en concentration :

Abattement =
$$\frac{C-C'}{C} \approx 1 - \frac{(a+k)Q'}{(a'+k)Q}$$
 Équation III-6

Dans ce type d'étude, un scénario d'amélioration de la QAI conduisant à une concentration C' inférieure à la concentration initiale C est considéré en augmentant le renouvellement de l'air de a à a' ou en diminuant l'émission totale de Q à Q'.

Une valeur d'abattement est calculée en suivant deux scénarios de réduction d'émissions :

- scénario I : le taux de renouvellement de l'air est augmenté et ajusté à 1 h⁻¹, ce qui correspond à l'installation d'une ventilation mécanique contrôlée et/ou à une meilleure gestion des ouvrants,
- scénario II : le matériau, dont la contribution à l'émission totale est la plus importante, est remplacé par un matériau de catégorie A+ selon l'étiquetage en vigueur (Chapitre 1, section I-5-3) s'il s'agit d'un matériau de construction, ou est retiré s'il s'agit d'un matériau d'aménagement ou de décoration.

I-6-Contribution des sources d'émission identifiées à l'émission totale

La contribution à l'émission totale de chaque matériau échantillonné (CS_i) a été calculée à partir des taux d'émission mesurés (T_i en $\mu g/m^2/h$) et des surfaces métrées (Si en m²) pour les N matériaux identifiés :

$$CS_{i} = \frac{T_{i} \times S_{i}}{\sum_{1}^{N} T_{i} \times S_{i}}$$
Équation III-7

Bien que la courbe d'étalonnage expérimentale conduise à des valeurs d'émission potentiellement différentes des émissions réelles en intérieur, l'erreur générée est systématique pour l'ensemble des matériaux échantillonnés. L'application de l'équation III-7 aux émissions mesurées conduira à éliminer cette erreur systématique et permettra une hiérarchisation correcte des sources d'émission.

II Étude de diagnostic de sources d'émission dans des logements neufs

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'entreprise de construction Norpac qui souhaitait s'assurer que les matériaux de construction utilisés dans leurs bâtiments étaient peu émissifs en formaldéhyde. Six campagnes de mesures ont été réalisées pour un total de 12 appartements échantillonnés. Pour rappel, seul le PFS-DNPH a été utilisé dans cette étude.

II-1-Description des sites

Les appartements (Tableau III-1), nouvellement construits par la société Norpac, étaient non meublés et localisés en zone urbaine dans le Nord-Pas-de-Calais à Béthune (1 logement), Arras (1 logement), Lille (2 logements), Loos (2 séries de 3 logements) et Grande-Synthe (2 logements). Les mesures ont été effectuées avant la livraison au client lorsque le chantier de construction était toujours en activité.

Des matériaux similaires ont été utilisés sur l'ensemble des sites afin de construire les murs et plafonds qui étaient composés de béton recouvert d'enduit de lissage et de peinture. De même, un isolant à base de polystyrène a été posé sur les murs en contact avec l'extérieur du bâtiment pour l'ensemble des sites.
Une quinzaine de sources d'émission différentes ont été identifiées dans chaque appartement pour cinquante PFS-DNPF disponibles. Le faible nombre de sources, dû au fait que les appartements n'étaient pas meublés, a permis de réaliser des réplicas sur certaines surfaces afin d'évaluer *in-situ* la répétabilité de la mesure. Une mesure *in-situ* de la répétabilité permet de vérifier que les émissions sont bien homogènes sur l'ensemble d'une même surface.

II-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvellement de l'air et des concentrations en composés carbonylés

La température et l'humidité relative ont été mesurées avec une résolution temporelle de 0,5 minute à l'aide d'un boitier Testo 400 et d'une sonde multifonction (ref : 0635.154). Le taux de renouvellement de l'air (1 mesure par site) et les concentrations en composés carbonylés (4 mesures sur le site d'Arras et 2 mesures sur les autres sites dont 1 mesure à l'extérieur du bâtiment) ont été mesurés en employant les méthodologies décrites dans la section I. Ces données sont présentées dans le tableau III-1.

Les taux d'humidité (64 - 78 %) et les températures $(17,8 - 21,5^{\circ}C)$ sont similaires d'un site à l'autre, à l'exception du site d'Arras qui présente un taux d'humidité de 61,2 % (moyenne des sites= 72,1 %) et du site de Loos #2 qui présente une température d'environ 14°C (moyenne des sites= 18,2°C). Il est intéressant de noter que ces paramètres environnementaux peuvent avoir un impact important sur les taux d'émission des matériaux. En effet, une augmentation de la température ou de l'humidité relative conduit généralement à une hausse des émissions en formaldéhyde des matériaux (Hun et *al.* 2010; M. Guo et *al.* 2013).

Les taux de renouvellement de l'air mesurés dans les différents appartements lorsque les fenêtres sont fermées $(0,37 - 1,10 \text{ h}^{-1})$ sont similaires aux valeurs reportées par l'OQAI $(0,52 - 1,36 \text{ h}^{-1})$ durant son étude au sein des logements français (OQAI 2006). L'aération réglementaire dans ce type de logement est de 105 m³/h (réglementation relative à l'aération des logements dans l'habitat collectif et individuel, arrêtés du 24 mars 1982 et du 28 octobre 1983), soit des taux de renouvellement de l'air dans la gamme 1,14 - 1,81 h⁻¹. Certains des logements étudiés semblent donc présenter un taux de renouvellement de l'air insuffisant. C'est notamment le cas des logements de Loos #1 avec des taux de renouvellement de l'air inférieur inférieurs à 0,6 h⁻¹, pour lesquels des concentrations élevées en formaldéhyde ont été observées. Cependant, comme indiqué en section I-2, les portes donnant accès aux pièces échantillonnées étaient fermées. De plus, les dessous de portes ont été isolés afin d'éviter les échanges d'air avec les pièces adjacentes. Les mesures de taux de renouvellement de l'air et de concentrations en COV ne sont donc pas représentatives d'une utilisation courante de ces pièces.

	Tem	pérature (°C)	Humic	dité relative	e (%)		Concentrati	ions (µg/m³)
Lieu	a	• a	a	a		a	TRA (b ⁻¹)	Formald.	Acétald.
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	Min	Max	()	Actif ^a	Actif ^a
<u>Béthune</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Séjour	19,7	19,3	20,3	73,6	70,1	76,0	0,94	11,3	7,1
Couloir	-	-	-	-	-	-	-	14,2	6,3
Chambre	-	-	-	-	-	-	1,10	9,0	5,5
Ext.	-	-	-	-	-	-	-	1,2	1,0
<u>Arras</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B41	20,5	20,1	21,0	61,2	59,2	66,1	0,66	14,2 ^b	11,9 ^b
Ext.	-	-	-	-	-	-	-	1,7	1,3
<u>Lille</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B31	18,2	18,0	18,4	70,5	69,8	71,3	0,80	11,4	5,6
B41	17,8	17,7	18,1	73,9	73,3	74,6	0,88	11,2	6,5
Ext.	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,5
<u>Loos #1</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B11	-	-	-	-	-	-	0,37	28,3	9,1
B24	19,3	19,3	19,4	77,8	77,7	78,3	0,44	20,8	11,7
B25	-	-	-	-	-	-	0,58	26,6	9,9
Ext.	-	-	-	-	-	-		3,8 ^c	2,3 ^c
Loos #2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	1,42 ^f	2,4 ^f	1,2 ^f
23	13,7	13,5	14,1	78,7	77,1	79,3	0,60	9,0	3,2
33	-	-	-	-	-	-	0,98 ^f	4,5 ^f	1,9 ^f
Ext.	-	-	-	-	-	-	-	0,2 ^d	0,1 ^d
<u>Grande-</u> <u>Synthe</u>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
312	18,0	17,5	18,3	68,7	67,2	76,5	0,61	10,7	11,8
322	-	-	-	-	-	-	1,38 ^f	9,6 ^f	7,7 ^f
Ext.	-	-	-	-	-	-	-	4,4 ^e	1,7

Tableau III-1 : Mesures de température, humidité relative, taux de renouvellement de l'air (TRA) et concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde dans des appartements neufs

^a Valeur moyenne mesurée sur la durée d'un prélèvement actif d'environ 6 heures. Les valeurs de température et d'humidité relative sont celles relevées durant la mesure du taux de renouvellement de l'air sur 2 heures environ ^b Moyenne de 3 mesures (formaldéhyde : 14,6 ; 14,0 ; 13,9 μ g/m³, acétaldéhyde : 12,2 ; 11,9 ; 11,8 μ g/m³)

^c Moyenne de 2 mesures réalisées sur 2 jours (formaldéhyde : 3,4; $4,2 \mu g/m^3$, acétaldéhyde : 2,1; $2,5 \mu g/m^3$) ^d Moyenne de 2 mesures réalisées sur 2 jours (formaldéhyde : 0,1; $0,3 \mu g/m^3$, acétaldéhyde : 0,22; $0,04 \mu g/m^3$)

^e Travaux de finition en cours de réalisation à l'extérieur du bâtiment

^fMesures réalisées avec une fenêtre entrebâillée

Les concentrations en formaldéhyde sont comprises entre 9 et 30 μ g/m³ et sont similaires à la valeur moyenne de 20 μ g/m³ observée dans un échantillon de 554 logements français lors de la campagne nationale logement (OQAI 2006). A l'exception de Loos, les concentrations mesurées sont proches de la valeur guide de la qualité de l'air intérieur (VGAI) recommandée par l'ANSES (Agence nationale de sécurité sanitaire) et le HCSP (Haut Conseil de la Santé Publique) pour une exposition à long terme (10 μ g/m³). Il est intéressant de noter que les concentrations mesurées sont inférieures à la valeur réglementaire de 30 μ g/m³ définie pour les établissements recevant du public (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011). Les concentrations en acétaldéhyde sont faibles et varient peu d'un logement à l'autre (5,5 à 11,9 μ g/m³).

Le ratio moyen des concentrations intérieures / extérieures est égal à 13,3 pour le formaldéhyde et à 10 pour l'acétaldéhyde. Ces ratios sont légèrement supérieurs à ceux de l'OQAI (2006) : 10,3 pour le formaldéhyde et 8,9 pour l'acétaldéhyde. Les raisons de ces écarts pourraient être dû à la présence de matériaux plus récents lors de cette étude par rapport à l'étude de l'OQAI (2006), donc plus émetteurs en aldéhydes.

II-3-Mesures des émissions en formaldéhyde et acétaldéhyde

Le nombre de PFS-DNPH utilisés dans cette étude a varié entre 11 et 47 selon les appartements échantillonnés, avec un nombre de blancs compris entre 2 et 5. Les filtres exposés ont été analysés dans les 15 jours suivant le prélèvement.

Les figures III-1 et III-2 présentent les limites de détection mesurées *in-situ* exprimées en taux d'émission. Ces LD ne sont pas fondamentalement différentes pour le formaldéhyde, mais sont systèmatiquement inférieures à la LD obtenue en laboratoire dans le cas de l'acétaldéhyde, à l'exception des logements Loos B33 (non indiquée car la valeur est abérrante) et de Béthune. Considérant que les valeurs de LD ont été calculées avec un nombre réduit de blancs (2 à 5) et que ces valeurs sont donc entachées d'une incertitude importante, l'accord entre les déterminations de laboratoire et les mesures *in-situ* est donc satisfaisant.



Figure III-1 : Limites de détection (3 × l'écart type des blancs) des émissions en formaldéhyde dans les appartements



Figure III-2 : Limites de détection (3 × l'écart type des blancs) des émissions en acétaldéhyde dans les appartements

Les mesures réalisées sur les sites de Béthune et d'Arras sont décrites en détail cidessous afin de faire ressortir les informations importantes qui peuvent être tirées du déploiement du PFS-DNPH dans ce type de bâtiments. Les mesures réalisées sur les autres sites sont ensuite rapidement présentées afin de montrer la cohérence des observations réalisées dans l'ensemble des appartements en évitant une description trop longue des campagnes dans ce manuscript. Les tableaux et figures des résultats obtenus pour ces sites sont reportés dans l'annexe 10.

Site de Béthune - Formaldéhyde

Trois pièces du même appartement ont été échantillonnées : la pièce principale (séjour et cuisine), le couloir d'entrée et une chambre. Plusieurs surfaces identiques étaient présentes dans les 3 pièces : une cloison murale, le plafond, un mur en béton, un sol en PVC, la porte et des plinthes murales. En raison du grand nombre de surfaces à échantillonner, aucun réplica n'a été réalisé durant cette campagne.

Les taux d'émission en formaldéhyde sont faibles et se répartissent entre la limite de détection (LD= 1,2 μ g/m²/h) et 5,5 μ g/m²/h avec 36 % des valeurs inférieures à la LD (Tableaux III-2, III-3 et III-4 et Figures III-3, III-4 et III-5). Ces taux d'émission semblent cohérents avec les concentrations mesurées qui sont peu élevées (moyenne de 11,3 μ g/m³). Néanmoins, il est important de conserver à l'esprit que les taux d'émission mesurés en formaldéhyde, en appliquant la courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement, ne représentent pas les émissions réelles dans la pièce mais les émissions qui seraient obtenues à l'intérieur de la chambre d'essai d'émission en employant un taux de charge de 0,42 m²/m³, une température égale à la température ambiante de la pièce et un renouvellement de l'air de 0,5 h⁻¹. Ces conditions ont été choisies afin d'être représentatives des environnements intérieurs et les émissions mesurées par le PFS-DNPH devraient être proches des émissions réelles. Ce point est investigué en section V.

Les matériaux dont les taux d'émission sont inférieurs à la LD sont principalement composés de PVC et de bois peint. Les surfaces concernées sont le sol (PVC) dans les 3 pièces, les portes (bois peint) dans le couloir et la chambre, les menuiseries des fenêtres (PVC) dans la pièce principale et la chambre, les plinthes (PVC) et le coffret du volet roulant de la chambre (PVC).

Les mesures (N= 3) réalisées sur 6 surfaces identiques (cloison, plafond, mur béton, sol PVC, porte et plinthes) entre les 3 pièces semblent indiquer une bonne répétabilité des valeurs avec un coefficient de variation d'environ 8 % pour la surface émettrice la plus importante (cloison, T_{moyen} = 5,0 µg/m²/h). En se basant sur la précision observée pour une mesure de blanc (1 σ = 0,4 µg/m²/h), une précision de 8 % est attendue pour la mesure d'un taux d'émission à 5 µg/m²/h. Les tests de précision réalisés en laboratoire à différents taux d'émission indiquent que la variabilité de la mesure à 5 µg/m²/h devrait être de 15 – 20 %. Ces résultats suggèrent que l'émission en formaldéhyde des surfaces échantillonnées est homogène et qu'une mesure effectuée en un point de la surface est représentative de l'ensemble de la surface.

La contribution des différentes surfaces à l'émission totale en formaldéhyde a été calculée à partir de l'équation III-7, des taux d'émission mesurés et de la surface couverte par chaque surface (Tableaux III-2, III-3 et III-4 et Figures III-3, III-4 et III-5). Certaines surfaces présentant des taux d'émission inférieurs à la LD couvrent de larges surfaces, comme le sol PVC dans les 3 pièces. En raison de l'importance des surfaces couvertes, une émission proche de la LD pourrait avoir un impact significatif sur l'émission totale. En considérant une émission égale à la LD pour chacune de ces surfaces, la figure III-3 montre que leur contribution à l'émission totale en formaldéhyde est inférieure à 11 %.

En ne tenant pas compte des matériaux dont les taux d'émission sont inférieurs à la LD pour les trois pièces échantillonnées, les émissions les plus importantes proviennent du mur enduit, du plafond et des cloisons qui totalisent 72 - 87 % des émissions totales en formaldéhyde.

Il est intéressant d'utiliser les courbes d'étalonnage « semi-théoriques » obtenues pour des taux de charge différents en chambre d'essai (Figure II-8) afin de comparer les émissions des matériaux échantillonnés aux valeurs seuils de l'étiquetage (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3). Les résultats obtenus pour les trois principaux émetteurs en formaldéhyde sont reportés dans le tableau III-5. Les matériaux employés dans la construction du logement de Béthune présentent des émissions en formaldéhyde similaires à celles attendues de matériaux classés A+ selon l'étiquetage.

Comme indiqué dans la section II-2-2-1, cette comparaison est à effectuer avec précaution. En effet, les classes d'émission ont été définies pour une température de la pièce de référence de $23 \pm 2^{\circ}$ C. Les mesures PFS effectuées dans le logement sont représentatives d'émissions obtenues à une température ambiante moyenne de 19,7°C et les résultats indiqués dans le tableau III-5 représentent donc des limites basses des taux d'émission qui seraient mesurés en chambre d'essai à une température de 23°C. Il est donc possible que la classe d'émission des matériaux échantillonnés soit différente à une température ambiante de 23°C.

Néanmoins, cette comparaison permet de montrer que les matériaux utilisés dans la construction de ce logement font partie des matériaux les moins émissifs qui sont disponibles sur le marché et qu'il sera difficile de réduire les émissions en formaldéhyde du bâti dans ce type de logement.

Tableau III-2 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le séjour et la cuisine du logement de Béthune

		Surface	Émission totala	Contribu	tion (%)
Support	(μg/m²/h)	(m ²)	emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	3,4	34,7	118,0	33,2	30,0
Plafond	2,7	29,4	79,4	22,3	20,2
Cloison	5,1	11,5	58,7	16,5	14,9
Mur isolé	4,8	11	52,8	14,8	13,4
Meuble cuisine (bois)	5,5	6,6	36,3	10,2	9,2
Gaine technique	4,3	1,1	4,7	1,3	1,2
Porte entre pièces	1,3	1,7	2,2	0,6	0,6
Évier (plastique)	1,2	1,3	1,6	0,4	0,4
Plinthe	1,2	1,3	1,6	0,4	0,4
Carrelage mural	1,2	0,5	0,6	0,2	0,2
Sol (PVC)	< LD	29,4	35,3		9,0
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	1,6	1,9		0,5

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure III-3 : Séjour et cuisine du logement de Béthune. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau III-3 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le couloir du logement de Béthune

	Taux d'émission	Surface	Émission totalo	Contribution (%)	
Support	(μg/m²/h)	(m ²)	(μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	4,8	25,3	121,4	59,2	52,9
Mur enduit	3,7	9,4	34,8	17,0	15,2
Plafond	2,3	9,6	22,1	10,8	9,6
Porte placard	2,2	9	19,8	9,7	8,6
Porte d'entrée	2,4	1,9	4,6	2,2	2,0
Plinthe	1,5	0,7	1,1	0,5	0,5
Poutre placard	3,4	0,2	0,7	0,3	0,3
Porte armoire électrique	1,3	0,4	0,5	0,3	0,2
Encadrement porte entrée	1,5	0,1	0,2	0,1	0,1
Porte entre pièces	< LD	10,8	13,0		5,6
Sol (PVC)	< LD	9,6	11,5		5,0

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions





Tableau III-4 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans la chambre du logement de Béthune

	Tour d'émission	<u>Curfo co</u>	Émission totala	Contribution (%)	
Support	(μg/m²/h)	(m ²)	emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	5,0	17,7	88,5	41,1	37,9
Plafond	3,4	11,2	38,1	17,7	16,3
Mur enduit	3,2	11,2	35,8	16,7	15,4
Mur isolé ^c	4,8	6,0	28,8	13,4	12,3
Porte placard	2,6	9,0	23,4	10,9	10,0
Poutre placard	2,4	0,2	0,5	0,2	0,2
Sol (PVC)	< LD	11,2	13,4		5,8
Porte entre pièces	< LD	1,7	2,0		0,9
Coffret volet roulant (PVC)	< LD	0,9	1,1		0,5
Plinthe	< LD	0,8	1,0		0,4
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	0,5	0,6		0,3

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions

^c le taux d'émission en formaldéhyde n'a pas été déterminé pour cette surface dans la chambre, le taux d'émission reporté ici correspond au taux d'émission moyen pour cette surface dans le logement de Béthune



Figure III-5 : Chambre du logement de Béthune. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Matériau	Taux d'émission calculés à partir de la courbe d'étalonnage établie en laboratoire (μg/m²/h)	Taux d'émission calculés à partir des courbes d'étalonnage « semi- théoriques »		
	S/V= 0,42 (m²/m³)	S/V (m ² /m ³)	Émission (µg/m²/h)	
Béthune - séjour : cloison	5,1	1,0	3,6	
Béthune - séjour : plafond	2,7	0,4	3,1	
Béthune - séjour : mur enduit	3,4	1,0	2,4	
Béthune - couloir : cloison	4,8	1,0	3,4	
Béthune - couloir : plafond	2,3	0,4	2,6	
Béthune - couloir : porte placard	2,2	0,05	3,8	
Béthune - chambre : cloison	5	1,0	3,5	
Béthune - chambre : plafond	3,4	0,4	3,8	
Béthune - chambre : mur enduit	3,2	1,0	2,3	

Tableau III-5 : Comparaison des émissions en HCHO aux valeurs seuils de l'étiquetage des matériaux

Site de Béthune - Acétaldéhyde

Les concentrations mesurées en acétaldéhyde sont plus faibles que pour le formaldéhyde (5,5 - 7,1 μ g/m²/h). Cependant, les taux d'émission mesurés, déduits de la droite d'étalonnage présentée dans la figure II-13, sont plus élevés que pour le formaldéhyde et se répartissent entre 5 et 184 μ g/m²/h (Tableaux III-6, III-7, III-8 et Figures III-6, III-7 et III-8).

Le désaccord observé entre émissions et concentrations souligne la nécessité d'employer des courbes d'étalonnage réalisées en chambre d'essai d'émission dans des conditions opératoires proches des conditions d'émission en air ambiant afin d'obtenir des valeurs d'émissions réalistes. En effet, le taux de charge employé afin de construire la courbe d'étalonnage pour l'acétaldéhyde $(0,03 \text{ m}^2/\text{m}^3)$ est environ 14 fois inférieur à celui utilisé pour construire la courbe d'étalonnage du formaldéhyde $(0,42 \text{ m}^2/\text{m}^3)$. En considérant la courbe d'étalonnage « semi-théorique » obtenue à un taux de charge de $0,42 \text{ m}^2/\text{m}^3$, les émissions en acétaldéhyde seraient divisées par un facteur d'environ 3,3 et les taux d'émission calculés se répartiraient dans la gamme 2 - 56 µg/m²/h. Les taux d'émission donnés dans ce travail ne représentent pas les émissions réelles et sont donc à replacer dans les conditions opératoires de la chambre d'essai d'émission.

Les mesures réalisées sur les surfaces identiques entre les différentes pièces indiquent une dispersion élevée des valeurs avec des CV d'environ 65 – 75 % pour les surfaces les plus émettrices (mur enduit et plafond). Ces résultats suggèrent une hétérogénéité importante de l'émission en acétaldéhyde sur des surfaces similaires construites dans différentes pièces. Une des raisons de l'hétérogénéité observée pourrait donc être une date d'application différente de l'enduit sur les murs et plafonds des différentes pièces, ou l'application d'une épaisseur différente d'enduit, conduisant à des émissions différentes d'une pièce à l'autre. Malheureusement, le manque de réplicas ne permet pas de statuer sur l'homogénéité de l'émission pour une même surface dans une pièce donnée. Pour les trois pièces échantillonnées, les émissions les plus importantes proviennent du mur enduit et du plafond qui totalisent 75 – 92 % des émissions totales en acétaldéhyde.

Il est également possible d'utiliser les courbes d'étalonnage « semi-théoriques » (Figure II-11). Les résultats obtenus pour les trois principaux émetteurs en acétaldéhyde sont reportés dans le tableau III-9. Le faible taux de charge utilisé afin d'étalonner le PFS-DNPH pour l'acétaldéhyde conduit à des émissions plus faible d'un facteur 3 - 7 lorsqu'une courbe d'étalonnage caractéristique d'un taux de charge de 0,4 - 1 m²/m³ est utilisée. Ces résultats montrent que l'ensemble des matériaux serait classé A+, la valeur seuil à ne pas dépasser étant 96 μ g/m²/h pour un mur, cas où la réglementation est la plus drastique.

Tableau III-6 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le séjour et la cuisine du logement de Béthune

	Tour d'émission	Surface	Émission totalo	Contribution (%)	
Support	(μg/m ² /h)	(m ²)	Emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	174,3	34,7	6049,8	77,3	77,3
Plafond	25,9	29,4	760,6	9,7	9,7
Mur isolé	55,0	9,6	528,8	6,8	6,8
Sol (PVC)	7,5	29,4	221,1	2,8	2,8
Cloison	8,6	11,5	52,9	1,3	1,3
Mur isolé	4,6	11	50,6	0,6	0,6
Meuble cuisine bois	6,8	6,6	44,9	0,6	0,6
Porte entre pièces	16,9	1,7	28,8	0,4	0,4
Menuiserie fenêtre PVC	8,8	1,6	14,1	0,2	0,2
Plinthe	9,9	1,3	12,8	0,2	0,2
Évier (plastique)	6,1	1,3	7,9	0,1	0,1
Gaine technique	4,8	1,1	5,3	0,1	0,1
Carrelage mural	9,8	0,5	4,7	0,1	0,1

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure III-6 : Séjour et cuisine du logement de Béthune. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO. Tableau III-7 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le couloir du logement de Béthune

Support	Toux d'émission	Surface	Émission totalo	Contribution (%)	
	(μg/m²/h)	(m ²)	(μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	108,9	9,6	1045,1	60,9	60,9
Mur enduit	30,9	9,4	290,1	16,9	16,9
Cloison	5,6	25,3	141,7	8,3	8,3
Porte entre pièces	9,9	10,8	107,4	6,3	6,3
Sol (PVC)	5,5	9,6	44,2	2,6	2,6
Porte placard	9,8	9,0	41,4	2,4	2,4
Porte d'entrée	14,1	1,9	26,7	1,6	1,6
Plinthe	11,7	0,7	8,2	0,5	0,5
Poutre placard	35,8	0,2	7,2	0,4	0,4
Porte armoire électrique	10,1	0,4	4,0	0,2	0,2
Encadrement porte entrée	9,4	0,1	0,9	0,1	0,1

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure III-7 : Couloir du logement de Béthune. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO. Tableau III-8 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans la chambre du logement de Béthune

	Tour d'émission	Sumface	Émission totala	Contribution (%)	
Support	(μg/m²/h)	(m ²)	emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	184,4	11,2	2064,8	45,3	45,3
Mur enduit	163,6	11,2	1832,1	40,2	40,2
Mur isolé ^c	55,0	6,0	330,0	7,2	7,2
Cloison	7,6	17,7	134,8	3,0	3,0
Sol (PVC)	7,7	11,2	86,0	1,9	1,9
Porte placard	7,2	9,0	41,4	1,4	1,4
Porte entre pièces	11,0	1,7	7,8	0,4	0,4
Plinthe	8,1	0,8	6,4	0,1	0,1
Coffret volet roulant (PVC)	7,1	0,9	6,4	0,1	0,1
Poutre placard	26,1	0,2	5,2	0,1	0,1
Menuiserie fenêtre (PVC)	8,9	0,5	4,5	0,1	0,1

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD

Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions

^c le taux d'émission en formaldéhyde n'a pas été déterminé pour cette surface dans la chambre, le taux d'émission reporté ici correspond au taux d'émission moyen pour cette surface dans le logement de Béthune



Figure III-8 : Chambre du logement de Béthune. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Matériau	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage établie en	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage théorique (μg/m²/h)		
	S/V= 0,03 (m ² /m ³)	S/V (m²/m³)	Émission (µg/m²/h)	
Béthune - séjour : mur enduit	174,3	1,0	25,1	
Béthune - séjour : plafond	25,9	0,4	7,9	
Béthune - séjour : mur isolé	55,0	1,0	7,9	
Béthune - couloir : plafond	108,9	0,4	33,2	
Béthune - couloir : mur enduit	30,9	1,0	4,5	
Béthune - couloir : cloison	5,6	1,0	0,8	
Béthune - chambre : plafond	184,4	0,4	56,2	
Béthune - chambre : mur enduit	163,6	1,0	23,6	
Béthune - chambre : cloison	7,6	1,0	1,1	

Tableau III-9 : Comparaison des émissions en CH₃CHO aux valeurs seuils de l'étiquetage des matériaux

Site d'Arras - Formaldéhyde

Seule la pièce de vie principale d'un appartement a été échantillonnée à Arras, ce qui a permis de réaliser plusieurs réplicas sur chaque surface à l'exception du carrelage mural de la cuisine.

Les taux d'émission se situent entre la LD (carrelage mural, évier, menuiserie des fenêtres et chaudière) et 4,7 μ g/m²/h (sol PVC), avec 27 % des mesures inférieures à la LD (Tableau III-10 et Figure III-9). L'analyse des réplicas réalisés sur chaque surface (N= 2 - 6), présentée sous la forme de barres dans la figure III-9, indique une dispersion des mesures supérieure à celle attendue des performances de la méthode d'analyse, ce qui suggère une hétérogénéité significative des taux d'émission de certaines surfaces. Par exemple, le CV observé pour le mur enduit est de 56 % alors qu'il devrait être de l'ordre de 15 – 30 % pour une surface homogène présentant un taux d'émission de 2,8 µg/m²/h. Cette observation contraste avec les résultats obtenus dans le logement de Béthune où les mesures réalisées sur le mur enduit indiquaient une bonne homogénéité de cette surface. Cette différence peut être due à une utilisation plus récente des enduits, peintures et adhésifs utilisés conjointement avec les matériaux dans la construction des appartements. En effet, les taux d'émission de ce type de matériaux décroissent rapidement après leur pose et une surface nouvellement construite peut donc présenter des hétérogénéités durant cette phase de décroissance des émissions. Il apparait donc nécessaire de poser des réplicas sur les matériaux, à minima ceux couvrant de larges surfaces, afin de minimiser l'erreur qui pourrait être introduite par des émissions hétérogènes sur les résultats d'un diagnostic de sources.

La contribution des matériaux dont le taux d'émission est inférieur à la LD est estimée à moins de 2 % de l'émission totale. Les contributions les plus importantes proviennent du sol PVC (41 %), du mur enduit (15 %), des cloisons (12 %) et du plafond (11 %) qui totalisent 79 % de l'émission totale en formaldéhyde. Les résultats obtenus pour les trois principaux émetteurs en formaldéhyde sur la base des courbes d'étalonnage « semi-théoriques » (Figure II-8) sont reportés dans le tableau III-11. Ces résultats montrent que les matériaux seraient classés A+ selon l'étiquetage des matériaux (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3).

La contribution élevée du sol PVC est surprenante car ce type de matériaux n'est généralement pas un émetteur de formaldéhyde. Il serait intéressant de mener des mesures complémentaires afin de déterminer si l'émission provient du matériau PVC ou de l'adhésif employé durant sa pose. Cette observation souligne l'importance de s'intéresser à l'ensemble des matériaux utilisés lors de la construction d'une surface (sol PVC + adhésif dans cet exemple) et non pas au matériau principal seul (sol PVC). Remplacer le couple sol/adhésif utilisé sur le site d'Arras par des matériaux similaires à ceux utilisés sur le site de Béthune permettrait de réduire les émissions en formaldéhyde d'environ 40 % dans le logement d'Arras et conduirait vraisemblablement à une concentration plus faible.

Tableau III-10 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B41 d'Arras

	Taux d'émission	Surface	Émission totale	Contribution (%)	
Support	(µg/m²/h)	(m ²)	(μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Sol (PVC)	4,7 ^a	26,8	126,0	41,2%	40,6%
Mur enduit	2,8°	16,9	47,3	15,5%	15,2%
Cloison	2,0 [°]	19,0	38,0	12,4%	12,2%
Plafond	1,3°	26,8	34,8	11,4%	11,2%
Mur isolé	2,1ª	11,0	23,1	7,6%	7,4%
Meuble cuisine (bois)	3,5 °	4,6	16,1	5,3%	5,2%
Radiateur (métal)	2,5 °	3,6	9,0	2,9%	2,9%
Porte	1,9ª	2,1	4,0	1,3%	1,3%
Gaine technique	2,2 ^ª	1,2	2,6	0,9%	0,9%
Plinthe (PVC)	1,8 [°]	1,3	2,3	0,8%	0,8%
Coffrage volet roulant (PVC)	1,4 ^a	1,5	2,1	0,7%	0,7%
Evier (inox)	< LD ^a	1,5	1,8		0,6%
Carrelage mural	< LD	1,1	1,3		0,4%
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD ^a	0,9	1,1		0,3%
Chaudière (métal)	< LD ^a	0,6	0,7		0,2%

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure III-9 : Arras. A : taux d'émission en HCHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Matériau	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage établie en	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage théorique (µg/m ² /h)		
	S/V= 0,42 (m ² /m ³)	S/V (m²/m³)	Émission (µg/m²/h)	
Sol (PVC)	4,7	0,4	5,3	
Mur enduit	2,8	1,0	2,0	
Cloison	2	1,0	1,4	

Tableau III-11 : Comparaison des émissions en HCHO mesurées aux seuils de l'étiquetage des matériaux

Site d'Arras - Acétaldéhyde

Les taux d'émission se situent dans la gamme LD - 44 μ g/m²/h (Tableau III-12 et Figure III-10). L'analyse des réplicas présentée sous la forme de bars dans la figure III-10, indique une dispersion élevée des mesures, ce qui suggère une hétérogénéité significative des taux d'émission de certaines surfaces. Par exemple, le CV observé pour le mur enduit est de 97 % pour une émission d'environ 25 μ g/m²/h. Cependant, il n'est pas possible de comparer ce CV à une valeur de laboratoire car la méthodologie d'étalonnage choisie n'a pas permis d'évaluer la précision de la mesure.

Les contributions les plus importantes proviennent du plafond (60 %), du mur enduit (22 %), et du sol PVC (14 %) qui totalisent 96 % de l'émission totale en acétaldéhyde. Il serait intéressant de mener des mesures complémentaires afin de déterminer si l'émission provient du béton utilisé pour construire les murs et le plafond, de l'enduit, ou de la peinture. Un matériau dont l'émission est inférieure à la LD couvre de larges surfaces (cloison), mais sa contribution à l'émission totale est inférieure à 4,5 %.

Les résultats obtenus pour les trois principaux émetteurs en acétaldéhyde sur la base des courbes d'étalonnage « semi-théoriques » (Figure II-11) sont présentés dans le tableau III-11. Ces résultats indiquent que les matériaux seraient classés A+ selon l'étiquetage des matériaux (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3). Tableau III-12 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B41 d'Arras

	Taux d'ámission	Surface	Émission totale	Contribution (%)	
Support	(μg/m ² /h)	(m ²)	(μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	43,8 ^a	26,8	1172,8	60,2	55,7
Mur enduit	25,5°	16,9	431,0	22,1	20,5
Sol (PVC)	10,2 ^a	26,8	273,4	14,0	13,0
Mur isolé	5,1ª	11,0	56,4	2,9	2,7
Porte	6,1ª	2,1	9,7	0,5	0,5
Plinthe (PVC)	10,5 [°]	1,3	6,0	0,3	0,3
Cloison	< LD ^a	19,0	87,4		4,2
Meuble cuisine (bois)	< LD ^a	4,6	21,2		1,0
Radiateur (métal)	< LD ^a	3,6	16,6		0,8
Gaine technique	< LD ^a	1,2	5,5		0,3
Coffrage volet roulant (PVC)	< LD ^a	1,5	6,9		0,3
Évier (inox)	< LD ^a	1,5	6,9		0,3
Carrelage mural	< LD ^a	1,1	5,1		0,2
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD ^a	0,9	4,1		0,2
Chaudière (métal)	< LD ^a	0,6	2,8		0,1

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure III-10 : Arras. A : taux d'émission en CH₃CHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Matériau	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage établie en	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage théorique (µg/m²/h)		
	S/V= 0,03 (m ² /m ³)	S/V (m²/m³)	Émission (µg/m²/h)	
Plafond	43,8	0,4	13,4	
Mur enduit	25,5	1,0	3,7	
Sol (PVC)	10,2	0,4	3,1	

Tableau III-13 : Comparaison des émissions en CH₃CHO mesurées aux seuils de l'étiquetage des matériaux

Sites de Lille, Loos et Grande Synthe - Formaldéhyde et acétaldéhyde

Les émissions en formaldéhyde et les principaux contributeurs sont similaires à ceux des sites de Béthune et d'Arras. Il y a cependant quelques matériaux plus émetteurs sur ces sites, tels que des plinthes murales en bois, des retouches d'enduit frais sur des zones réduites de certains murs et des baguettes murales en bois présentant des taux d'émission compris entre 10 et 65 μ g/m²/h. Cependant, la contribution de ces matériaux à l'émission totale en formaldéhyde reste faible (environ 3 %) car la surface couverte est inférieure à 2 m².

Pour l'acétaldéhyde, la plupart des émissions mesurées est inférieure à la LD, ce qui est surprenant par rapport aux émissions mesurés à Béthune et Arras mais cohérent avec les faibles concentrations mesurés dans l'air.

Les concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont similaires aux sites de Béthune et d'Arras, à l'exception du site de Loos (première série de mesures) où les concentrations sont environ deux fois plus élevées ($21 - 28 \mu g/m^3$ pour le formaldéhyde et 10 - $12 \mu g/m^3$ pour l'acétaldéhyde). Les concentrations élevées observées lors de cette campagne sont dues à des travaux de finition qui ont été programmés à la même période que le diagnostic de sources et au système de ventilation qui n'était pas en fonctionnement durant le diagnostic de sources. Les concentrations et taux d'émission mesurés ne sont donc pas représentatifs d'une utilisation normale de ce logement.

II-4-Conclusion

Le PFS-DNPH a été utilisé pour du diagnostic de sources d'émission dans des appartements neufs et a permis d'identifier les principaux contributeurs aux concentrations en formaldéhyde et en acétaldéhyde dans ces environnements. Un récapitulatif des informations tirées de ces diagnostics de sources d'émission est présenté dans le tableau III-14 pour le formaldéhyde et le tableau III-15 pour l'acétaldéhyde.

Pour le formaldéhyde, les différents appartements échantillonnés sont similaires en termes de taux d'émission (LD - 10 μ g/m²/h) et de concentrations (9,0 - 14,2 μ g/m³), à l'exception de quelques matériaux plus émissifs sur les sites de Lille et de Loos (23 - 66 μ g/m²/h) et des concentrations mesurées à Loos lors de la première série de mesures, comprises entre 21 et 28 μ g/m³.

Les concentrations en formaldéhyde sont proches de la valeur guide de la qualité de l'air intérieur de $10 \ \mu g/m^3$ recommandée par l'ANSES et le HCSP pour une exposition à long terme, à l'exception du site de Loos lors de la première série de mesures. Cependant, les concentrations plus élevées sur ce dernier site sont dues à des activités de finition en cours et à l'arrêt de la ventilation dans les logements. Une baisse rapide de la concentration en formaldéhyde est attendue pour ces appartements lors du vieillissement des dernières retouches d'enduits fortement émissives et lors de la mise en fonctionnement de la ventilation.

Les logements échantillonnés n'étaient ni occupés, ni meublés. L'emménagement de l'habitant va donc conduire à un apport de sources supplémentaires en COV qui conduira à une augmentation des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde. Les valeurs de concentrations présentées dans le tableau III-1 représentent donc des valeurs basses d'exposition des futurs habitants.

Afin d'éviter une contamination excessive en formaldéhyde, les futurs occupants pourraient éviter d'introduire de l'ameublement constitué de matériaux émetteurs tels que le bois aggloméré, limiter la surface du mobilier, éviter l'utilisation de parfums d'ambiance et aérer quotidiennement les pièces du logement.

Site	Gamme d'émission (µg/m²/h)	LD terrain (µg/m²/h)	Nombre de matériaux dont le taux d'émission est inférieur à la LD	Surface présentant le taux d'émission le plus élevé	Surface présentant l'émission la plus élevée (T×S) (contribution à l'émission totale)			
Béthune								
Séjour	< LD - 5,5	0,8	2/12	Meuble cuisine (bois)	Mur enduit (30,0 %)			
Couloir	< LD - 4,8	0,8	2/11	Cloison	Cloison (52,9 %)			
Chambre	< LD - 5,0	0,8	5/11	Cloison	Cloison (37,9 %)			
	Arras							
B41	< LD - 4,7	0,6	4/15	Sol (PVC)	Sol (PVC) (40,7 %)			
Lille								
B31	< LD - 23,0	0,6	1/12	Plinthe séjour (bois)	Mur enduit (32,7 %)			
B41	< LD - 45,6	2,5	1/16	Baguette murale (bois)	Cloison (29,4 %)			
			<u>Loos #1</u>					
B11	< LD - 41,7	0,5	2/17	Mur enduit (récent)	Mur isolé (22,0 %)			
B24	< LD - 65,7	1,8	7/16	Mur enduit (récent)	Cloison (30,0 %)			
B25	< LD - 41,0	0,2	5/16	Mur enduit (récent)	Mur isolé (33,8 %)			
			<u>Loos #2</u>					
13	< LD - 5,8	0,8	5/11	Mur enduit (récent)	Plafond (26,6 %)			
23	< LD - 9,3	1,8	2/11	Porte placard	Plafond (25,2 %)			
33	< LD - 8,2	0,9	7/11	Mur enduit (récent)	Plafond (32,9 %)			
			Grande-Synthe					
312	2,8 - 6,9	N/A	0/7	Gaine technique	Sol (PVC) (25,2 %)			
322	1,3 - 8,8	0,7	0/7	Mur enduit	Cloison (32,7 %)			

Tableau III-14 : Récapitulatif des résultats obtenus au sein des logements Norpac pour HCHO

Tableau III-15 : Récapitulatif des résultats obtenus au sein des logements Norpac pour CH₃CHO

Site	Gamme d'émission (µg/m²/h)	LD terrain (µg/m²/h)	Nombre de matériaux dont le taux d'émission est inférieur à la LD	Surface présentant le taux d'émission le plus élevé	Surface présentant l'émission la plus élevée (T×S)(contribution à l'émission totale)		
Béthune							
Séjour	4,8 - 174,3	4,9	0/12	Mur enduit	Mur enduit (78,2 %)		
Couloir	5,5 - 108,9	4,9	0/11	Plafond	Plafond (60,9 %)		
Chambre	7,1 - 184,4	4,9	0/11	Plafond	Plafond (45,7 %)		
Arras							
B41	< LD - 43,8	3,0	9/15	Plafond	Plafond (55,7 %)		
Lille							
B31	< LD - 23,8	1,6	4/12	Encadrement porte	Plafond (26,1 %)		
B41	< LD - <ld< th=""><th>0,8</th><th>16/16</th><th>N/A</th><th>N/A</th></ld<>	0,8	16/16	N/A	N/A		
			<u>Loos #1</u>				
B11	< LD - 16,0	1,5	7/17	Mur enduit	Mur enduit (26,6 %)		
B24	< LD - 6,6	2,4	13/16	Mur enduit	Plafond (21,0 %)		
B25	< LD - 8,3	4,4	15/16	Mur enduit (récent)	Plafond (23,7 %)		
			<u>Loos #2</u>				
13	< LD - 4,9	2,0	10/11	Mur enduit	Mur enduit (25,7 %)		
23	< LD - 13,9	0,7	9/11	Porte placard	Mur enduit (23,4 %)		
33	< LD - 14,9	N/A	9/11	Mur enduit	Mur enduit (51,5 %)		
			Grande-Synthe				
312	< LD - 8,9	0,5	4/7	Gaine technique	Cloison (35,0 %)		
322	< LD - 12,4	1,3	2/7	Mur enduit	Mur enduit (40,9 %)		

Pour l'acétaldéhyde, les taux d'émission mesurés sont faibles (< $24 \ \mu g/m^2/h$), à l'exception des sites de Béthune et d'Arras où des émissions pouvant atteindre 184 $\mu g/m^2/h$ ont été observées. Les concentrations en acétaldéhyde sont proches des concentrations en formaldéhyde et se situent dans la gamme 3 - $12 \ \mu g/m^3$.

La dispersion importante des réplicas à Arras pour le formaldéhyde et pour l'acétaldéhyde suggère une hétérogénéité significative des émissions de chaque surface et souligne qu'il est nécessaire de réaliser plusieurs mesures sur un même matériau afin de caractériser son taux d'émission moyen. Il apparait donc important de réaliser plusieurs mesures sur les matériaux couvrant de larges surfaces afin de minimiser l'incertitude sur le calcul de l'émission totale.

La surface couverte est un des principaux déterminants de l'émission totale, ce qui conduit à une contribution importante des matériaux utilisés pour construire les grandes surfaces (> 70 % de l'émission totale). Par exemple, les murs et le plafond présentent des taux d'émission faibles en formaldéhyde, mais les grandes surfaces couvertes les placent parmi les émetteurs les plus importants dans la plupart des logements échantillonnés. A l'opposé, les matériaux présentant les taux d'émission les plus élevés (bois, enduit frais) contribuent peu à l'émission totale en formaldéhyde car les surfaces couvertes sont réduites.

Sur la base des seuils de taux d'émission retenus pour l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3), la plupart des surfaces échantillonnées serait classée avec une étiquette A ou A+ (JO n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011). En effet, les seuils d'émission respectifs à ne pas dépasser pour le formaldéhyde afin d'obtenir une étiquette de rang A ou A+ sont de 29 et 5 μ g/m²/h pour un mur. Pour l'acétaldéhyde, ces seuils respectifs sont de 143 et 96 μ g/m²/h.

Il est important de noter qu'une comparaison directe entre les émissions mesurées sur site (déterminées à partir des courbes d'étalonnage propres au taux de charge spécifiés pour chaque type de surface dans l'étiquetage) et les seuils retenus pour l'étiquetage des matériaux ne représente pas une analyse rigoureuse car certaines conditions environnementales observées dans les logements (température, humidité) peuvent être différentes des conditions opératoires définies pour la mesure des émissions en chambre (Chapitre 2, section II). De plus, les surfaces échantillonnées ont généralement été construites avec plusieurs couches de matériaux différents et les mesures *in-situ* ne permettent pas de différencier les émissions de ces différents matériaux. Néanmoins, ce type de comparaison permet une première estimation des gains qui pourraient être obtenus en remplaçant une surface présente sur site par un nouveau matériau dont les émissions sont étiquetées.

III Étude de diagnostic de sources d'émission dans des établissements accueillant des enfants

Une campagne pilote de 3 ans a été lancée en 2009 par le ministère en charge de l'environnement en partenariat avec les ministères chargés de la santé, de l'éducation

nationale et de la famille (Tableau I-2). Cette campagne, menée au sein de 310 écoles et crèches réparties dans 13 régions, a été réalisée par le LCSQA-INERIS et le CSTB, dans le cadre de ses missions au sein de l'OQAI.

Les mesures ont été réalisées par les AASQA (Associations Agréées pour la Surveillance de la Qualité de l'Air) et ont principalement porté sur les niveaux de concentrations en benzène et en formaldéhyde (Michelot et *al.* 2011; Michelot et *al.* 2012). La médiane des concentrations mesurées en formaldéhyde (15,9 μ g/m³) montre que les niveaux sont acceptables dans 85 % des établissements et sont inférieurs à la valeur réglementaire actuelle de 30 μ g/m³ (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011).

Cependant, cette première phase de la campagne pilote a aussi permis d'identifier plusieurs établissements scolaires présentant des concentrations en formaldéhyde supérieures à 30 μ g/m³. Suite à ces résultats, nous avons déployé des échantillonneurs PFS-DNPH dans 8 établissements présentant des concentrations en formaldéhyde proches ou supérieures à 50 μ g/m³ afin d'identifier les différentes sources d'émission en formaldéhyde.

III-1-Description des sites

Les mesures ont été réalisées dans une salle de chacune des écoles suivantes : Jean Moulin à Abbeville (Picardie), François Jacob à Mouans-Sartoux (PACA), Jean-Jacques Rousseau à La Seyne-sur-mer (PACA), Casanova à Donge (Pays de la Loire), Cachin à Saint-Junien (Limousin), Mont-Près-Chambord (Centre), Battant à Besançon (Franche-Comté) et Ile-de-France à Besançon (Franche-Comté).

Les informations descriptives des différents établissements scolaires sont disponibles dans le tableau III-16. L'ensemble des bâtiments disposait d'un système de ventilation passif et les concentrations mesurées par les AASQA sont dans la gamme 42,6 - 59,4 μ g/m³, ce qui suggère la présence de matériaux émetteurs et/ou une ventilation insuffisante.

Le nombre de sources d'émission dans les écoles étant plus élevé par rapport aux logements neufs, il n'a pas été possible d'effectuer un échantillonnage exhaustif de toutes les surfaces et il a donc été nécessaire de sélectionner parmi les surfaces à échantillonner celles qui pourraient être les plus émissives (panneaux de particules, bois aggloméré, mousses...) et/ou qui recouvraient les plus grandes surfaces. La plupart des accessoires (jeux, livres...) n'ont pas été échantillonnés. Ces éléments ont été enlevés des salles. Il n'a pas été possible de multiplier les mesures sur une même surface, et il était impératif de limiter les quelques réplicas réalisés aux matériaux évalués comme étant les plus émetteurs.

Une procédure similaire à celle décrite en section I-2 a été appliquée lors des mesures afin de simplifier l'emploi d'un modèle d'équilibre des masses. Dans ce contexte, les portes donnant accès aux pièces échantillonnées ont été fermées et les dessous de portes ont été isolés afin d'éviter les échanges de masses d'air avec les pièces adjacentes. Les mesures de taux de renouvellement de l'air et de concentrations en COV ne sont donc pas représentatives d'une utilisation courante des salles de classe. Les taux de renouvellement de l'air mesurés sont vraisemblablement inférieurs à leur valeur réelle, et les concentrations en COV mesurées supérieures avec l'accumulation des polluants dans l'air.

Site	Date d'échantillonnage	Type d'école	Environnement de l'école	Concentration en formaldéhyde ^a (µg/m ³)	Nombre de surfaces échantillonnées
Abbeville			Périurbain	54,5	36
Mouans-Sartoux	Juin Juillat 2011		Rural	59,4	39
La Seyne-sur-Mer	Juin-Juinet 2011		Périurbain	52,7	45
Donges		Primaire	Industriel	42,6	45
Saint-Junien		NC: 2012	Urbain	46,4	39
Mont-Près- Chambord	Mai 2012		Rural	52,4	42
Besançon (Battant)		Crèche		46,6	29
Besançon (Ile-de- France)		Primaire	Urbain	43,3	31

Tableau III-16 : Description des établissements scolaires échantillonnés

^a Concentrations mesurées lors de la campagne pilote de 2009

III-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvellement de l'air et des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde

La température et l'humidité relative ont été mesurées à l'aide d'un boitier Testo 400 et d'une sonde multifonction (ref : 0635.154) permettant un suivi simultané de ces 2 paramètres avec une résolution temporelle de 3 à 60 secondes. Ces mesures ont ensuite été moyennées sur 6 heures, ce qui correspond à la durée d'exposition des PFS. Le taux de renouvellement de l'air et les concentrations en composés carbonylés ont été mesurés en suivant les méthodologies présentées en section I.

Les mesures sont présentées dans le tableau III-17. Les valeurs de température $(14,4 - 28,9^{\circ}C)$ et d'humidité relative (51 - 71 %) sont très variables d'un site à l'autre car les campagnes ont été effectuées dans différentes régions et à différentes périodes de l'année. Les températures mesurées étant supérieures à 20°C dans les quatre premières écoles, une amplification des émissions est donc attendue pour ces établissements.

Le renouvellement de l'air dans chacune des écoles est très faible (< 0,22 h⁻¹) et est inférieur à la réglementation qui fixe la valeur à 15 m³/h/occupant pour des écoles primaires (article 64 du règlement sanitaire départemental type), soit une gamme de taux de renouvellement de l'air de 1,5 - 3,2 h⁻¹. Il est important de noter que le renouvellement de l'air est un déterminant important de la QAI puisqu'une valeur faible de celui-ci conduira à une accumulation des polluants à l'intérieur des bâtiments. Les faibles valeurs observées sont en partie dues à l'isolation des communications entre pièces (Section I-2). Deux mesures supplémentaires du renouvellement de l'air ont été effectuées à Saint-Junien et Mont-Près-Chambord avec les portes des pièces fermées mais non isolées. Ces mesures sont respectivement 1,2 et 3 fois plus élevées sont en partie dus à des échanges entre pièces adjacentes qui ne conduiront pas à une diminution des concentrations en polluants.

Les concentrations en formaldéhyde sont comprises entre 42 et 350 μ g/m³ (Tableau III-17) et sont 22 à 116 fois plus élevées qu'en extérieur. Bien que les taux de renouvellement d'air soient faibles, ces observations confirment la présence d'importantes sources d'émission à l'intérieur des bâtiments. Par contre, les concentrations mesurées en acétaldéhyde sont faibles (< 15 μ g.m⁻³) et ne sont que 5 à 15 fois supérieures aux concentrations extérieures, indiquant des sources moins importantes pour ce COV.

Les concentrations en formaldéhyde mesurées lors de cette étude sont supérieures aux mesures réalisées par prélèvement passif sur tube Radiello® durant la campagne pilote dans ces mêmes établissements (40 - $60 \mu g/m^3$) (Tableau III-16). Ces écarts sont probablement dus à des conditions environnementales différentes (température, humidité...) et une utilisation différente des salles de classe (aération par les enseignants, portes laissées ouvertes...). Durant la campagne école, les salles étaient occupées, et les portes et fenêtres étaient régulièrement ouvertes, que ce soit pour le passage du personnel enseignant ou pour les élèves. Pour les travaux menés dans cette thèse, les salles étaient confinées, ce qui a limité le renouvellement de l'air des pièces et favorisé l'accumulation des COV. De plus, les mesures effectuées sur tube Radiello® durant la campagne école représentent une concentration moyenne en formaldéhyde sur plusieurs jours, incluant la nuit où les teneurs en formaldéhyde sont généralement plus faibles en raison d'une baisse de température. Durant cette étude, les mesures de concentration ont été réalisées par prélèvement actif sur 6 heures durant une partie de la journée où les émissions en formaldéhyde sont amplifiées par une température plus élevée. Les valeurs présentées dans le tableau III-17 doivent donc être interprétées avec précaution, les concentrations étant mesurées pour tester un modèle d'équilibre des masses et non pour évaluer l'exposition individuelle dans des conditions d'utilisation normales des salles.

	Temp	érature (°C)	Humidité relative (%)		e (%)		Concentrations (µg/m ³)			
Site						TRA	Formal	déhydeª	Acétald	éhydeª	
	Moyenne	Min	Max	Moyenne	IVIIN	Max	(11)	Int.	Ext.	Int.	Ext.
Abbeville	20,2	19,9	20,9	72,4	70,0	74,5	0,14	207,9	1,9	10,4	0,6
Mouans- Sartoux	28,9	27,3	31,2	62,2	58,9	66,2	0,22	349,9	6,7	13,3	1,5
La Seyne-sur- Mer	27,9	27,4	28,4	61,6	59,4	64,2	0,19	155,9	7,1	14,7	2,4
Donges	24,2	22,3	25,8	57,5	54,1	62,8	0,12	63,9	1,4	13,7	1,1
Saint-Junien	18,6	17,8	20,3	50,0	45,6	52,2	0,04	41,8	1,4	9,7	0,5
Mont-Près- Chambord	14,4	13,3	18,2	67,7	55,5	73,2	0,03	115,1	1,2	12,0	0,5
Besançon - Battant	19,6	18,7	20,9	51,7	48,8	54,2	0,13	79,0	1,7	7,9	0,6
Besançon - Ile- de-France	19,2	17	21,5	52,4	46,5	60	0,14	61,9	4,6	9,8	1,7

Tableau III-17 : Température, humidité relative, taux de renouvellement de l'air et concentrations en HCHO et CH₃CHO

Valeur moyenne (2 ou 3 réplicas) mesurée sur la durée de prélèvements actifs d'environ 5 à 6 heures. Les valeurs de température et d'humidité relative sont celles relevées durant la mesure du taux de renouvellement de l'air sur 2 heures environ

III-3-Mesures des émissions en formaldéhyde

Plusieurs dizaines de PFS-DNPH (41 - 54) ont été utilisés afin de caractériser les émissions des différentes surfaces identifiées dans chaque salle de classe, incluant 4 à 7 blancs. Les filtres ont été analysés dans les 15 jours suivant le prélèvement. La figure III-11 présente les limites de détection mesurées *in-situ* et exprimées en taux d'émission pour le formaldéhyde. Les LD estimées à partir des blancs *in-situ* sont cohérentes avec la détermination de laboratoire dans les limites d'un facteur 2 - 3 à l'exception de l'école de Donges où les masses de formaldéhyde collectées sur les blancs étaient 10 à 115 fois plus élevées que dans les autres établissements scolaires. Cette masse élevée de formaldéhyde sur les blancs est due à une contamination de la solution de 2,4-DNPH utilisée, qui a été confirmée par une analyse en laboratoire. Cette contamination est donc prise en compte avec la soustraction du blanc aux masses de formaldéhyde collectées sur les matériaux à Donges.

De 2 à 4 réplicas ont été exposés sur certains matériaux présentant des émissions dans la gamme 3 - 260 μ g/m²/h. La figure III-12 montre les résultats de 61 réplicas réalisés dans les 8 établissements, les symboles vides représentant les mesures effectuées dans 4 écoles en 2011 et les symboles pleins celles réalisées dans 4 écoles supplémentaires en 2012. La droite 1:1 est représentée en rouge et les lignes en pointillés représentent la précision à 2 σ qui a été évaluée en laboratoire.

Les couples de mesures sont répartis autour de la droite 1:1 et les réplicas sont en accord dans la limite de la précision (2σ) . Ces résultats montrent que la dispersion d'une mesure *in-situ* est similaire à celle observée en laboratoire et que les matériaux présentent donc des émissions homogènes en formaldéhyde.



Figure III-11 : Limites de détection en HCHO mesurées dans les écoles



Figure III-12 : Taux d'émission mesurés avec deux PFS-DNPH exposés sur le même matériau. La ligne rouge est la droite 1:1. Les lignes en pointillés représentent la précision déterminée en laboratoire (2σ).

Les émissions des différentes surfaces échantillonnées sont présentées dans les tableaux III-19 à III-26 et les figures III-13 à III-20. Seuls les 7 principaux émetteurs sont reportés, la dernière ligne de chaque tableau représentant la somme de tous les autres émetteurs. Moins de 3 % des surfaces échantillonnées présentent des émissions inférieures à la LD, à l'exception des écoles de Saint-Junien et de Donges où ce pourcentage atteint 12 - 30%.

Les émissions en formaldéhyde (LD - 252 μ g/m²/h) sont plus élevées que celles observées dans les logements neufs (LD - 66 μ g/m²/h) et plusieurs matériaux très émetteurs en formaldéhyde (T > 50 μ g/m²/h), constitués principalement de bois ou de mousses alvéolaires, ont été identifiés. Par exemple, le plafond de l'école de Mouans-Sartoux émet 252,3 μ g/m²/h de formaldéhyde et les cubes décoratifs de l'école de La Seyne-sur-Mer émettent 186,6 μ g/m²/h. Cependant, certains émetteurs ne sont pas reportés dans les tableaux III-19 à III-26 car la surface couverte par ces matériaux est trop faible pour avoir un impact significatif sur la concentration en formaldéhyde. Par exemple, des étagères utilisées à Mouans-Sartoux présentent un taux d'émission élevé de 123,1 μ g/m²/h, mais la surface couverte de 2,6 m² n'est pas suffisante pour que ces étagères participent significativement à l'émission totale.

La contribution des différentes surfaces à l'émission totale en formaldéhyde a été calculée à partir de l'équation III-7 pour chaque école et est reportée pour les sept principaux émetteurs dans les tableaux III-19 à III-26. Les sources d'émission ont ensuite été groupées dans deux catégories, afin de différencier les émissions du bâti de celles des aménagements. Ces résultats sont présentés sur les figures III-21 et III-22.

Le principal émetteur en formaldéhyde est le plafond, avec une contribution à l'émission totale supérieure à 50 % pour cinq des écoles (Figures III-13 à III-20). Les matériaux utilisés pour fabriquer les plafonds n'étaient généralement pas les matériaux les plus émetteurs, mais en raison de la grande surface couverte, la contribution du plafond est amplifiée.

Les autres sources d'émission ont une contribution individuelle inférieure à 10 %, à l'exception des écoles de la Seyne-sur-Mer et de Mont-Près-Chambord. Les matériaux faiblement contributeurs (classés dans la catégorie 'reste des sources') peuvent cependant contribuer pour 12 à 32 % de l'émission totale lorsqu'ils sont regroupés ensemble (Tableaux III-19 à III-26).

Les plafonds des cinq écoles étaient constitués de béton (La Seyne-sur-Mer), de dalles de plafond en fibres minérales (Donges et Saint-Junien), de plâtre peint (Abbeville), de plaques de bois aggloméré (Mouans-Sartoux) et de mousse mélaminée fixée au plafond (Besançon - Battant). Les raisons pouvant conduire à des émissions élevées en formaldéhyde sont discutées ci-dessous pour les différents matériaux constituants les plafonds :

- Un plafond en panneaux de bois aggloméré est le principal émetteur de l'école de Mouans-Sartoux. Ce type de panneaux est connu pour être un émetteur important car une résine à base de formaldéhyde est utilisée pour maintenir les particules de bois entre elles (Dunky 1998; S. K. Brown 1999). A la demande de la mairie de Mouans-Sartoux, un échantillon du plafond a été analysé en chambre d'essai d'émission. Les résultats obtenus indiquent un taux d'émission de 247 μ g/m²/h à 23°C, 50 % d'humidité relative et un renouvellement de l'air de 0,5 h⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec les mesures PFS réalisées sur site (252,3 μ g/m²/h) et confirment le caractère émissif de ce matériau.

- La source de formaldéhyde la plus importante de la crèche Battant est une mousse alvéolaire urée-formol. Cette mousse est également une des principales sources d'émission de l'école de La Seyne-sur-Mer (cubes et rectangles décoratifs). Ce matériau est connu pour émettre d'importantes quantités de formaldéhyde puisqu'il entre dans sa composition.
- Il est surprenant que les plafonds en béton (La Seyne-sur-Mer), en dalles de fibres minérales (Donges et Saint-Junien) ou en plâtre peint (Abbeville) soient parmi les principaux émetteurs des écoles concernées. A notre connaissance, ces matériaux n'ont pas été identifiés comme des sources de formaldéhyde. Cependant, il est possible de spéculer sur des raisons potentielles qui conduiraient à une émission de formaldéhyde :
 - certaines résines à base de formaldéhyde, comme la mélamine-formaldéhyde sulfonée, peuvent être utilisées dans l'industrie du béton, de la peinture ou du plastique pour leur propriété de superplastifiant. L'ajout de ce type de résine dans les matériaux pourrait conduire à l'émission de formaldéhyde. Malheureusement, aucune information n'était disponible sur les matériaux échantillonnés et cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.
 - L'adsorption de formaldéhyde sur ces matériaux et sa réémission ultérieure pourraient également expliquer des taux d'émissions significatifs. Par exemple, les rectangles et cubes décoratifs en mousse urée-formol attachés au plafond de l'école de La Seyne-sur-Mer (T= 116 187 μ g/m²/h) ont pu contaminer le plafond constitué de béton (T= 44 μ g/m²/h).
 - La formation secondaire de formaldéhyde due à l'oxydation de COV adsorbés sur le plafond est une possibilité envisageable. En effet, des études en chambre d'essai d'émission ont montré que les émissions de formaldéhyde pouvaient croître lorsqu'un matériau comme le plâtre est exposé à l'ozone (Moriske et *al.* 1998). De plus, les faibles concentrations en ozone généralement observées en air intérieur tendent à confirmer que l'ozone est rapidement consommé suite à son introduction dans les bâtiments au cours du renouvellement de l'air.

De façon similaire à ce qui a été réalisé pour les appartements neufs, il est possible d'utiliser les courbes d'étalonnage « semi-théoriques » (Figure II-8) afin de comparer les taux d'émission mesurés sur site aux valeurs seuils de l'étiquetage (Chapitre 1, section I-5-3 et annexe 3). Les résultats obtenus pour les principaux émetteurs sont reportés dans le tableau III-18. Le plafond de 4 écoles serait classé A (La Seyne-sur-Mer, Donges, Saint-Junien et Besançon - Ile de France), 3 autres serait classés B (Abbeville, Mont-Près-Chambord, Besançon - Battant), et la dernière serait classé C (Mouans-Sartoux). Il semble donc pertinent d'envisager de remplacer le plafond de 7 écoles, notamment celles d'Abbeville et de Mouans-Sartoux, afin de réduire la concentration en formaldéhyde dans ces bâtiments. Nous rappelons que cette comparaison est à effectuer avec précaution car les taux d'émission reportés dans le tableau III-18 représentent des limites basses (température ambiante < 23°C) ou hautes (température ambiante > 23°C) par rapport aux émissions qui seraient mesurées en chambre d'essai à une température de 23°C.

Matériau	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage établie en	Taux d'émission mesuré avec la courbe d'étalonnage théorique (µg/m²/h)		
	S/V= 0,42 (m ² /m ³)	S/V (m²/m³)	Émission (µg/m²/h)	
Abbeville : plafond sous-pente	113,7	0,4	128,6	
Mouans-Sartoux : plafond	252,3	0,4	285,3	
La Seyne-sur-Mer : plafond	43,7	0,4	49,4	
Donges : plafond	25,1	0,4	28,4	
Saint-Junien : plafond	14,3	0,4	16,2	
Mont-Près-Chambord : plafond #1 (bois massif)	69,6	0,4	78,7	
Besançon - Battant : mousse urée- formol fixée au plafond	63,2	0,4	71,5	
Besançon - lle de France : plafond (dalles de fibres minérales)	14,8	0,4	16,7	

Tableau III-18 : Mesures des taux d'émission avec les courbes d'étalonnage théoriques

Comme indiqué précédemment, les sources d'émission ont été groupées en deux catégories afin d'évaluer la contribution du bâti et celle de l'aménagement à l'émission totale provenant des matériaux de construction. La mousse urée-formol du plafond de la crèche Battant de Besançon a été classée dans les aménagements car celle-ci a été ajoutée dans l'école après la construction des classes afin de réduire le niveau de bruit sonore. Sur la base des figures III-21 et III-22, plus de 60 % des émissions en formaldéhyde sont générées par le bâti pour la moitié des écoles. L'autre moitié est composée de trois écoles où le bâti et l'aménagement contribuent à environ 50 % des émissions, et une école où la contribution de l'aménagement (78 %) est supérieure à celle du bâti (22 %).

Ces résultats montrent qu'un changement du mobilier ou de la décoration aura un impact limité sur les concentrations en formaldéhyde. L'émission totale dépendant principalement de quelques matériaux émetteurs, leur retrait ou leur remplacement par un matériau moins émissif devrait conduire à une baisse significative de la concentration en formaldéhyde.

Tableau III-19 : Abbeville - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond sous-pente	113,7	36,9	4195,5	50,9 %
Sol	14,3	49,8	712,1	8,6 %
Radiateur	12,0	31,5	378,0	4,6 %
Mur donnant sur l'extérieur (sous pente)	23,4	25,3	592,0	7,2 %
Plafond partie basse de la pièce	9,5	10,8	102,6	1,2 %
Mur communiquant avec extérieur (jusqu'au niveau plafond bas)	19,4	11,6	225,0	2,7 %
Mur à droite porte + dessus porte	28,0	7,1	198,8	2,4 %
Reste des sources (36/43)	N/A	N/A	1830,6	22,2 %



Figure III-13 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Abbeville

Tableau III-20 : Mouans-Sartoux - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond	252,3	58,3	14709,1	69,2 %
Meuble cases gris/bois	45,3	18,7	847,1	4,0 %
Sol	15,6	47,3	737,9	3,5 %
Mur (cloison hall commun + extérieur et sanitaires)	13,0	53,1	690,3	3,2 %
Chaises (anciennes)	65,7	6,6	433,6	2,0 %
Meuble jaune	37,6	8,9	334,6	1,6 %
Bibliothèque	42,6	7,1	302,5	1,4 %
Reste des sources (33/40)	N/A	N/A	3189,1	15,0 %



Figure III-14 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Mouans-Sartoux

Tableau III-21 : La Seyne-sur-Mer - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (μg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond	43,7	83,4	3644,6	32,5 %
Rectangles décoratifs	115,6	22,0	2543,2	22,7 %
Cubes décoratifs	186,6	6,0	1119,6	10,0 %
Sol	12,9	60,4	779,2	6,9 %
Mur (fond de la salle)	18,3	20,7	378,8	3,4 %
Mur (côté couloir et côté tableau)	8,6	34,0	292,4	2,6 %
Baguette pour affichage	81,6	3,4	277,4	2,5 %
Reste des sources (31/38)	N/A	N/A	2192,8	19,5 %



Figure III-15 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à La Seyne-sur-Mer

Tableau III-22 : Donges - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (µg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond	25,1	56,8	1425,7	27,5 %
Cloison mobile	93,3	14,2	1324,9	25,6 %
Dessus de placard	39,9	8,5	339,2	6,5 %
Casier à livres	78,1	2,4	187,4	3,6 %
Mur cloison	11,2	13,8	154,6	3,0 %
Murs vers extérieur	5,7	11,0	62,7	1,2 %
Tables avec pieds jaunes	15,8	1,8	28,4	0,5 %
Reste des sources (39/46)	N/A	N/A	1659,2	32,0 %



Figure III-16 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Donges
Tableau III-23 : Saint-Junien - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Support Taux d'émission en formaldéhyde (µg/m²/h)		Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond	14,3	80,0	1144,0	43,5 %
Casier	12,8	15,8	202,2	7,7 %
Mur #1	7,2	23,5	169,2	6,4 %
Meuble #2	15,3	10,1	154,5	5,9 %
Meuble #1	13,9	10,9	151,5	5,8 %
Meuble #3	16,0	8,3	132,8	5,0 %
Mur #2	3,1	31,1	96,4	3,7 %
Reste des sources (27/34)	N/A	N/A	580	22,0 %



Figure III-17 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Saint-Junien

Tableau III-24 : Mont-Près-Chambord - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond #1 (bois massif)	69,6	22,8	1586,9	24,4 %
Plafond #2 (dalles fibres minérales)	51,2	51,2 21,2		16,7 %
Meuble #1	21,1	26,6	561,3	8,6 %
Plafond #3 (moquette)	18,1	28,6	517,7	8,0 %
Mur	5,7	51,5	293,6	4,5 %
Sol	5,9	51,2	302,1	4,6 %
Chaises en bois	39,0	7,1	276,9	4,3 %
Reste des sources (32/39)	N/A	N/A	1887,5	29,0 %



Figure III-18 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Mont-Près-Chambord

Tableau III-25 : Besançon - Battant - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Mousse urée-formol fixée au plafond	63,2	33,6	2123,5	51,0 %
Plafond	8,2	48,3	396,1	9,5 %
Mur	5,5	52,5	288,8	6,9 %
Couverture	19,5	12,5	243,8	5,9 %
Sol	5,0	49,4	247,0	5,9 %
Meuble en bois	47,6	4,2	199,9	4,8 %
Cloison	5,9	31,3	184,7	4,4 %
Reste des sources (20/27)	N/A	N/A	482,0	11,6 %



Figure III-19 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Besançon - Battant

Tableau III-26 : Besançon - Ile de France - taux d'émission mesurés en HCHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau

Support	Taux d'émission en formaldéhyde (μg/m²/h)Surface (m²)		Émission totale en formaldéhyde (µg/h)	Contribution à l'émission totale
Plafond (dalles de				
fibres minérales)	14,8	55,6	822,9	51,3 %
Mur #1	3,9	32,0	124,8	7,8 %
Panneau de bois #1	10,6	7,0	74,2	4,6 %
Panneau de bois #2	4,5	16,2	72,9	4,5 %
Sol	1,3	55,6	72,3	4,5 %
Chauffeuse	15,2	3,5	53,2	3,3 %
Panneau de mousse	2,6	16,4	42,6	2,7 %
Reste des sources (23/30)	N/A	N/A	341,5	21,3 %



Figure III-20 : Taux d'émission en HCHO, photographie du site et contribution des différentes surfaces identifiées à Besançon - Ile-de-France



Figure III-21 : Répartition des émissions par utilisation et catégories de matériaux pour les écoles d'Abbeville, Mouans-Sartoux, La Seyne-sur-Mer et Donges



Figure III-22 : Répartition des émissions par utilisation et catégories de matériaux pour les écoles de Saint-Junien, Mont-Près-Chambord et Besançon

III-4-Mesures des émissions en acétaldéhyde

La figure III-23 présente les limites de détection mesurées *in-situ* (N= 4 - 7) et exprimées en taux d'émission pour l'acétaldéhyde. Cette figure montre que les valeurs obtenues sur site sont cohérentes avec la détermination de laboratoire dans les limites d'un facteur 2 - 3, similaire à ce qui a été observé pour le formaldéhyde.



Figure III-23 : Limites de détection en CH₃CHO mesurées dans les écoles

Il n'a pas été possible d'investiguer la précision des mesures *in-situ* comme cela a été réalisé pour le formaldéhyde sur la figure III-12 car de nombreuses surfaces présentent des émissions inférieures à la LD de 4,6 μ g/m²/h. En effet, 67 à 100 % des taux d'émission mesurés sur chaque site sont inférieurs à la LD.

Les résultats obtenus pour les matériaux dont les taux d'émission étaient supérieurs à la LD sont donnés dans les tableaux III-27 et III-28. Les valeurs de taux d'émission présentées ont été calculées à partir de la courbe d'étalonnage expérimentale. Ces valeurs seraient environ 3,3 fois plus faibles en considérant un taux de charge de 0,42 m²/m³, similaire à celui utilisé pour la courbe d'étalonnage du formaldéhyde.

Les émissions mesurées (LD - 17 μ g/m²/h) sont plus faibles que les valeurs observées dans les appartements neufs (LD - 184 μ g/m²/h). La raison principale pourrait être due à des matériaux plus âgés dans les écoles par rapport aux appartements neufs. En effet, une diminution des émissions des matériaux est généralement observée lors de leur vieillissement (Son et *al.* 2013).

Les différentes surfaces émettrices en acétaldéhyde dans les écoles sont les suivantes :

 Abbeville, Mouans-Sartoux et La Seyne-sur-Mer : moins de trois matériaux ont des taux d'émission supérieurs à la LD dans ces établissements. Il s'agit d'éléments de type bois et d'un sol en linoléum.

- Donges : La totalité des matériaux ayant un taux d'émission supérieur à la LD ont une surface inférieure à 9 m². Les principaux émetteurs sont un dessus du placard (25,2 %), un chevalet à peinture (15,1 %) et des étagères en bois (14,8 %). Cependant, les surfaces importantes (sol, murs, plafond) pourraient avoir un taux d'émission non nul, bien qu'inférieur à la LD et contribuer significativement à l'émission totale en acétaldéhyde.
- Saint-Junien et Besançon : les murs (béton et bois aggloméré) contribuent à 36 % -49% des émissions mesurées).
- Mont-Près-Chambord : le dessus de la mezzanine et l'escalier (bois) représentent 17,8 % des émissions mesurées, le mur en béton recouvert d'une tapisserie 15,1 % et les poutres de la mezzanine en chêne 12,2 %.

Il est intéressant de noter que l'acétaldéhyde est principalement émis par des matériaux composés de bois. Ces émissions proviennent probablement des traitements appliqués sur le bois tels qu'une peinture, un adhésif, ou un vernis.

Tableau III-27 : Taux d'émission mesurés en CH₃CHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau au sein des écoles échantillonnées en 2011

Matériau	Taux d'émission (µg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale (µg/h)	Contribution
	Abbeville	2		
Poutres d'extrémité + baguette	10,6	1,7	17,6	54,0 %
Encadrement porte extérieur + encadrement fenêtre (dessus	8,7	1,7	15,0	46,0 %
	Mouans-Sar	toux		
N/A				
	La Seyne-sur	-Mer		
Sol	12,6	60,4	760,5	100,0 %
	Donges			
Dessus de placard	16,0	8,5	136,6	25,2 %
Chevalet à peinture	13,0	6,3	81,9	15,1 %
Étagères	13,9	5,8	80,1	14,8 %
Bureau orange	7,5	5,7	42,8	7,9 %
Banquette	8,9	4,0	35,3	6,5 %
Cloison mobile	16,7	1,8	29,2	5,4 %
Porte extérieur	15,2	1,8	27,0	5,0 %
Extérieur du meuble beige	7,5	2,9	21,8	4,0 %
Extérieur du meuble à tiroirs	8,3	2,5	20,9	3,9 %
Encadrement de cloison mobile	15,6	1,1	17,8	3,3 %
Casier à livres	7,3	2,4	17,2	3,2 %
Étagères bleue et jaune	4,9	2,9	14,1	2,6 %
Tables à pieds multicolores	5,4	1,2	6,5	1,2 %
Encadrement de la porte	11,0	0,5	5,5	1,0 %
Étagère	4,9	0,9	4,5	0,8 %

Tableau III-28 : Taux d'émission mesurés en CH₃CHO, métrage des surfaces, calcul de l'émission totale (taux d'émission × surface couverte) et de la contribution à l'émission totale dans la pièce (émission totale d'un matériau / somme des émissions totales) de chaque matériau au sein des écoles échantillonnées en 2012

Matériau	Taux d'émission (µg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale (µg/h)	Contribution		
	Saint-Junien					
Mur béton + moquette murale	5,1	23,5	119,7	36,1 %		
Dos du placard	6,6	8,3	54,6	16,5 %		
Armoire	5,7	6,4	36,2	10,9 %		
Bois portes entrée + placard horloge + placard	5,4	5,4	29,0	8,8 %		
Coin salon	5,2	4,8	25,2	7,6 %		
Montants portes n°4	4,9	4,9	23,9	7,2 %		
Bancs (N=4)	5,2	3,9	20,3	6,1 %		
Tableau magnétique	7,0	2,4	16,8	5,1 %		
Évier	5,3	1,0	5,4	1,6 %		
	Mont-Près-Chamb	ord	·			
Dessus mezzanine + escalier	9,1	26,0	236,1	42,9 %		
Bois massif de la mezzanine (pin)	13,7	5,1	69,9	12,7 %		
Placard bois + étagére + porte	4,8	12,4	59,5	10,8 %		
Mur béton fibres de verre	9,5	5,7	54,6	9,9 %		
Encadrement radiateur	13,4	2,9	38,8	7,0 %		
Menuiseries PVC	6,7	5,4	36,5	6,6 %		
Chevalet jaune	4,7	4,0	18,9	3,4 %		
Table bois	6,6	2,0	13,3	2,4 %		
Lambris + porte placard tapisserie	8,5	1,1	9,0	1,6 %		
Étagère	5,6	1,3	7,3	1,3 %		
Tableau affichage + tapisserie	5,8	1,2	7,1	1,3 %		
	Besançon – Batta	nt				
Mur extérieur papier peint	5,2	52,5	273,1	49,0 %		
Cloisons	6,3	31,8	200,4	36,0 %		
Plafond	5,0	16,1	80,7	14,5 %		
Dessus fenêtres	6,1	0,5	3,1	0,5 %		
Besançon - Ile de France						
Mur bois aggloméré	5,8	32,0	185,6	38,9 %		
Coffrage volets	5,4	18,6	100,4	21,1 %		
Panneau médium	4,6	16,2	74,6	15,6 %		
Mur coté fenêtre	6,2	9,6	59,5	12,5 %		
Meuble mélaminé	5,9	6,6	39,0	8,2 %		
Fenêtres	4,6	3,2	14,7	3,1 %		
Poutre béton	5,3	0,6	3,3	0,7 %		

III-5-Conclusion

Un récapitulatif des conclusions tirées de ces diagnostics de sources d'émission est présenté dans le tableau III-29 pour le formaldéhyde et le tableau III-30 pour l'acétaldéhyde. La gamme d'émissions mesurées en formaldéhyde s'étend de la LD à 252 μ g/m²/h, avec au moins un émetteur majoritaire dans chaque école. La conjonction d'un faible renouvellement de l'air et de matériaux fortement émissifs couvrant de larges surfaces conduit à l'apparition de concentrations élevées en formaldéhyde (42 - 350 μ g/m³) dans ces bâtiments. Au contraire, les émissions en acétaldéhyde sont plus faibles (< 16,7 μ g/m²/h) et moins de 30 % des matériaux ont un taux d'émission supérieur à la LD, ce qui est cohérent avec des concentrations mesurées en acétaldéhyde plus faibles (8 - 15 μ g/m³).

Site	Gamme d'émission (μg/m ² /h)	LD terrain (µg/m²/h)	Nombre de matériaux dont le taux d'émission est inférieur à la LD	Surface présentant le taux d'émission le plus élevé	Surface présentant l'émission la plus élevée (T×S) (contribution à l'émission totale)
Abbeville	3,1 - 151,5	3,0	0/43	Encadrement + sur- encadrement porte sanitaires	Plafond sous-pente (50,9 %)
Mouans- Sartoux	14,2 - 252,3	0,2	0/40	Plafond	Plafond (69,2 %)
La Seyne- sur-Mer	< LD - 186,6	1,3	1/38	Cubes décoratifs	Plafond (32,5 %)
Donges	2,1 - 93,4	6,6	0/46	Cloison mobile	Plafond (27,5 %)
Saint- Junien	< LD - 16,0	0,3	6/34	Dos du placard	Plafond (43,5 %)
Mont-Près- Chambord	1,4 - 69,6	2,3	0/39	Plafond #1 (bois massif)	Plafond #1 (bois massif) (24,4 %)
Besançon - Battant	< LD - 63,2	1,0	1/27	Mousse urée- formol fixée au plafond	Mousse urée-formol fixée au plafond (51,0 %)
Besançon - Ile de France	< LD - 18,4	0,6	2/30	Médium brut	Plafond (dalles de fibres minérales) (51,3 %)

Tableau III-29 : Récapitulatif des résultats obtenus au sein des écoles pour le formaldéhyde

 Tableau III-30 : Récapitulatif des résultats obtenus au sein des écoles pour l'acétaldéhyde

Site	Gamme d'émission (μg/m²/h)	LD terrain (µg/m²/h)	Nombre de matériaux dont le taux d'émission est inférieur à la LD	Surface présentant le taux d'émission le plus élevé	Surface présentant l'émission la plus élevée (T×S) (contribution à l'émission totale)
Abbeville	< LD - 10,6	3,7	41/43	Poutres d'extrémité + baguette d'angle	Poutres d'extrémité + baguette d'angle (54,0 %)
Mouans- Sartoux	< LD	6,8	40/40	N/A	N/A
La Seyne- sur-Mer	< LD - 12,6	6,6	37/38	Sol	Sol (100 %)
Donges	< LD - 16,7	8,5	31/46	Cloison mobile	Dessus du placard (25,2 %)
Saint- Junien	< LD - 7,0	0,4	25/34	Tableau magnétique	Mur béton + moquette murale (36,1 %)
Mont-Près- Chambord	< LD - 13,7	0,6	28/39	Bois massif de la mezzanine (pin)	Dessus mezzanine + escalier (42,9 %)
Besançon - Battant	< LD - 6,3	1,4	23/27	Cloison	Mur extérieur papier peint (49,0 %)
Besançon - Ile de France	< LD - 6,2	1,6	23/30	Mur coté fenêtre	Mur bois aggloméré (38,9 %)

Modifier l'aménagement des salles de classe aura un faible impact sur les concentrations en formaldéhyde car le bâti contribue majoritairement à l'émission. En effet, ces travaux indiquent que le plafond est la principale source de formaldéhyde dans 6 écoles avec une contribution à l'émission totale comprise entre 32 et 70 %. Seuls les établissements de La Seyne-sur-Mer et de la crèche Battant de Besançon présentent des éléments d'aménagement très émetteurs (fabriqués en mousse urée-formol) qu'il serait judicieux de retirer des classes, ces éléments contribuant à 33 - 51 % de l'émission totale en formaldéhyde.

Sur la base des seuils de taux d'émission retenus pour l'étiquetage des matériaux de construction et d'ameublement (Annexe 3), la plupart des surfaces échantillonnées serait classée avec une étiquette A ou A+ (JO n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011). Cependant, certains matériaux, comme le plafond des écoles d'Abbeville et de Mouans-Sartoux, seraient classés B (75 μ g/m²/h < T < 150 μ g/m²/h) ou C (T > 150 μ g/m²/h). Le remplacement par un matériau de classe A ou A+ permettrait de réduire l'émission totale en formaldéhyde dans les salles de classe et d'obtenir une meilleure QAI.

IV Comparaison in-situ des préleveurs PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P

Le PFS-Fluoral-P présenté dans la section IV du chapitre 2 a été comparé au PFS-DNPH pour la mesure des émissions en formaldéhyde au cours des 4 études de diagnostic de sources d'émission réalisées dans les établissements scolaires de Saint-Junien, Mont-Près-Chambord et Besançon (2 bâtiments).

Quatorze PFS-Fluoral-P ont été déployés dans ces établissements (Tableaux III-31 à III-34) en parallèle aux préleveurs PFS-DNPH. Trois à quatre PFS-Fluoral-P ont été utilisés afin de réaliser des blancs et le reste des préleveurs a été exposé sur différentes surfaces. Des réplicas ont été exposés sur les matériaux présentant de larges surfaces, ceux-ci étant plus susceptibles d'impacter les concentrations en formaldéhyde. Les taux d'émission mesurés se situent dans une gamme de valeurs comprises entre la LD $(1,4 \mu g/m^2/h)$ et 79 $\mu g/m^2/h$.

Matériau	Nombre de PFS- Fluoral-P exposés	Taux d'émission (µg/m²/h)	Taux d'émission moyen (µg/m²/h)
Blancs	4		
		5,1	
Contreplaqué	3	6,5	5,4
		4,7	
Mur háton 1 papiar paint	2	4,8	6.5
Mur beton + papter penit	2	8,2	0,5
Sol pvc	1	< LD	< LD
Diafond	2	8,6	05
Platona		8,4	8,5
Meuble médium	1	34,6	34,6
Dos du placard	1	9,4	9,4

Tableau III-31 : Saint-Junien - matériaux échantillonnés avec les PFS-Fluoral-P, nombre de PFS-Fluoral-P exposés et taux d'émission moyen mesurés

Matériau	Nombre de PFS- Fluoral-P exposés	Taux d'émission (µg/m²/h)	Taux d'émission moyen (µg/m²/h)
Blancs	4		
Mur béton	1	12,9	12,9
Lambris	1	9,6	9,6
Bois massif mezzanine	1	17,8	17,8
Poutre sous la mezzanine	1	22 ,3	22 ,3
Sol	1	9,5	9,5
Plafond sous la mezzanine	1	74,7	74,7
Plafond dalle de béton	2	64,5	65.0
	2	65,5	03,0
Plafond moquette	1	34,2	34,2

 Tableau III-32 : Mont-Près-Chambord - matériaux échantillonnés avec les PFS-Fluoral-P, nombre de PFS-Fluoral-P exposés et taux d'émission moyen mesurés

Tableau III-33 : Besançon - Battant - matériaux échantillonnés avec les PFS-Fluoral-P, nombre de PFS-Fluoral-P exposés et taux d'émission moyen mesurés

Matériau	Nombre de PFS- Fluoral-P exposés	Taux d'émission (µg/m²/h)	Taux d'émission moyen (μg/m²/h)
Blancs	3		
Étagàra málaminá	2	< LD	
Etagere metamine	2	< LD	< LD
Étagère contrenlagué	2	79,1	77.6
		76,2	77,0
Mur papier point	2	12,9	11.2
	2	9,8	11,5
Diafond	2	6,7	10.1
Platond	2	13,5	10,1
Mousse urée-formol fixée au	2	58,6	61.0
plafond	۷	65,2	01,9
Sol	1	2,7	2,7

Matériau	tériau Nombre de PFS- Fluoral-P exposés		Taux d'émission moyen (µg/m²/h)
Blancs	3		
Pannaau médium	2	6,5	5.6
T anneau meurum	2	4,7	5,0
		24,6	20.0
Medium brut	2	17,0	20,8
Panneau de mousse	1	3,8	3,8
Plaque de médium compressé	1	7,6	7,6
	2	3,5	2.6
Mur aggiomere	2	3,6	3,0
Sol	1	2,3	2,3
Disferral	2	6,7	
Platonu	Z	6,3	0,3

Tableau III-34 : Besançon - Ile de France - matériaux échantillonnés avec les PFS-Fluoral-P,nombre PFS-Fluoral-P exposés et taux d'émission moyen mesurés

IV-1-Répétabilité des mesures in-situ

Les résultats obtenus pour les réplicas sont présentés sur la figure III-24. Les taux d'émission mesurés par chaque PFS-Fluoral-P composant un réplica sont reportés sur les axes verticaux et horizontaux. La droite rouge représente la droite 1:1 et les droites en pointillés représentent la précision (2σ) déterminée en laboratoire.

Cette figure montre que les réplicas sont aléatoirement dispersés autour de la droite 1:1 mais que l'écart entre 2 réplicas est parfois supérieur à la précision (2σ). Cet écart significatif entre 2 réplicas peut être dû à une hétérogénéité des émissions qui est moins visible avec le PFS-DNPH car la précision de ce dernier est environ 2,5 fois plus élevée (8 % à 100 µg/m²/h contre 3 % pour le PFS-Fluoral-P). La précision (2σ) du PFS-DNPH a été ajoutée en pointillés noirs sur la figure III-24 pour comparaison.



Figure III-24 : Réplicas PFS-Fluoral-P exposés dans les établissements scolaires. La droite rouge représente la droite 1:1, les pointillés rouges la précision (2σ) déterminée en laboratoire et les pointillés noirs la précision (2σ) déterminée en laboratoire pour le PFS-DNPH.

IV-2-Comparaison des mesures des 2 PFS

Six à huit surfaces ont été échantillonnées en parallèle avec les 2 PFS selon les écoles (Tableau III-35 et Figure III-25). Les PFS-Fluoral-P ont été positionnés le plus près possible des PFS-DNPH lors du prélèvement afin de minimiser l'impact d'émissions hétérogènes sur les résultats. La comparaison a pu être effectuée sur une gamme de taux d'émission allant de la LD $(1,2 - 1,4 \mu g/m^2/h)$ à 79 $\mu g/m^2/h$.

Tableau III-35 : Matériaux échantillonnés simultanément avec les PFS-DNPH et PFS-Fluoral	·P
--	----

École	Nombre de matériaux échantillonnés communs	Gamme de taux d'émission (µg/m²/h)	Température (°C)	Humidité relative (%)	Concentration intérieure en formaldéhyde (µg/m ³)
Saint-Junien	6	< LD - 35	18,6	50,0	41,8
Mont-Près-Chambord	8	10 - 75	14,4	67,7	115,1
Besançon - Battant	6	< LD - 79	19,6	51,7	79,0
Besançon - Ile-de- France	7	2 - 25	19,2	52,4	61,9

La figure III-25 présente les 27 comparaisons réalisées. 20 comparaisons sont en bon accord, avec un écart entre les taux d'émission pouvant être expliqué par la précision des mesures à 2 σ . Cependant, 9 comparaisons montrent des différences significatives : 3 à Saint Junien, 3 à Mont-Près-Chambord, 2 à Besançon - Battant et 1 à Besançon - Ile de France. La figure III-26 présente un graphique de corrélation des 27 comparaisons (41 couples de PFS posés). Les valeurs obtenues avec les PFS-Fluoral-P et PFS-DNPH sont respectivement présentées sur les axes des ordonnées et des abscisses. Les 9 comparaisons présentant des différences statistiquement significatives sont identifiées avec des cercles en pointillés. Ces différences ne semblent pas dépendre du taux d'émission mesuré. La figure III-26 indique que les points sont dispersés de façon aléatoire autour de la droite 1:1, bien que l'insert montre une densité de points plus importante au-dessus de la droite 1 :1 pour des taux d'émission inférieurs à 15 μ g/m²/h. Il est intéressant de noter que les mesures réalisées à Mont-Près-Chambord sont systématiquement au-dessus de la droite 1:1, ce qui suggère un offset systématique pour l'une des mesures PFS dû à la soustraction d'un blanc erroné (valeur de blanc trop élevée pour le PFS-DNPH ou trop faible pour le PFS-Fluoral-P). Cependant, une comparaison des blancs obtenus pour chaque type de PFS dans chacune des écoles n'a pas mis en évidence une valeur de blanc atypique pour l'un des PFS lors des mesures à Mont-Près-Chambord.

Une régression linéaire avec la méthode des moindres carrés effectuée sur l'ensemble du set de données conduit à un coefficient directeur de $1,2 \pm 0,2$ (1σ) et une ordonnée à l'origine de $1,3 \pm 2,2$ (1σ). L'erreur associée à la détermination de ces paramètres montre que la pente n'est pas significativement différente de 1 et que l'ordonnée à l'origine n'est pas significative. En conséquence, la comparaison indique un bon accord entre les deux PFS.



Figure III-25 : Comparaison des taux d'émission mesurés sur sites entre le PFS-DNPH et le PFS-Fluoral-P



Figure III-26 : Corrélation des taux d'émission mesurés en parallèle avec les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P. L'insert correspond à un agrandissement de la région x= 0 - 11, $y= 0 - 16 \mu g/m^2/h$. Les comparaisons présentant des différences statistiquement significatives sont identifiées par les cercles en pointillés.

IV-3-Comparaison des diagnostics de sources d'émission réalisés avec les 2 PFS

Les résultats des diagnostics d'émissions réalisés avec le PFS-DNPH d'une part et le PFS-Fluoral-P d'autre part ont été comparés sur la figure III-27 afin d'évaluer l'impact des différences observées sur les taux d'émission mesurés pour une même surface. Seuls les matériaux dont les émissions ont été mesurées par un PFS-DNPH et un PFS-Fluoral-P ont été pris en compte pour le calcul des contributions. Les diagnostics d'émissions sont donc moins exhaustifs que ceux présentés en section III-3.

Les contributions déterminées à partir des mesures de chaque type de PFS sont présentées sur la figure III-27. Ces contributions se répartissent dans la gamme 0 - 75 %, avec un seul émetteur majoritaire pour les 3 établissements de Saint-Junien (plafond) et de Besançon (une mousse urée-formol dans la crèche Battant et le plafond dans l'établissement Ile-de-France). L'établissement de Mont-Près-Chambord contient deux matériaux contribuant à plus de 20 % à l'émission totale en formaldéhyde (plafond sous la mezzanine et plafond en dalles de béton).

Les résultats des diagnostics d'émissions réalisés avec les deux PFS conduisent à une hiérarchisation similaire des surfaces contribuant majoritairement à l'émission totale et une identification identique du/des principaux émetteurs. Cependant, en raison de l'incertitude analytique associée à la mesure PFS et de l'incertitude introduite par l'hétérogénéité des émissions d'une même surface, la hiérarchisation des émetteurs secondaires (dont la contribution est inférieure à 20 - 30 % de l'émission totale) peut changer d'un diagnostic à l'autre. Par exemple, le sol et le mur agglo à Besançon - Ile de France, ou encore la poutre et le sol à Mont-Près-Chambord, sont intervertis dans les hiérarchisations déterminées par chaque type de PFS.



Figure III-27 : Comparaison des contributions des matériaux échantillonnés avec les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P à l'émission totale en HCHO

V Comparaison des émissions mesurées et calculées

V-1-Émission en formaldéhyde (PFS-DNPH)

L'émission totale en formaldéhyde a été calculée pour chaque site (appartements neufs et établissements scolaires) à partir des mesures PFS en sommant les émissions de chaque matériau. Les résultats sont reportés dans le tableau III-36. Les mesures réalisées dans des chambres d'étudiant dans le cadre de la thèse d'Alodie Blondelle (2010) ont aussi été intégrées dans ce tableau. Les valeurs mesurées sont dans la gamme 122 - 998 μ g/h pour les chambres d'étudiant, 233 - 1084 μ g/h pour les appartements neufs et 1604 - 21244 μ g/h pour les établissements scolaires.

Les émissions totales ont également été calculées à partir de l'équation III-4, des concentrations mesurées en formaldéhyde et des taux de renouvellement de l'air. Les valeurs calculées sont indiquées dans le tableau III-36 pour comparaison avec les valeurs mesurées.

La figure III-28 présente un graphique de corrélation des émissions totales mesurées et calculées regroupant l'ensemble des données du tableau III-36. Cette figure montre que l'émission totale mesurée est en bon accord avec le modèle pour la plupart des sites, à l'exception des mesures réalisées dans les logements neufs. En effet, l'émission totale calculée est supérieure d'environ 40 - 50 % à la mesure dans 75 % des logements.

Ces résultats indiquent que les émissions mesurées par PFS sont représentatives des émissions réelles dans les écoles et les chambres d'étudiant. Pour les logements neufs, plusieurs raisons potentielles, classées par ordre d'importance, peuvent être évoquées afin d'expliquer ce désaccord :

- Les mesures PFS ne sont pas représentatives des émissions réelles dans les logements neufs. En effet, comme indiqué dans le chapitre 2, les mesures PFS sont représentatives des conditions d'utilisation de la chambre d'essai d'émission.

Les émissions des matériaux sont dépendantes de la concentration en formaldéhyde de l'air ambiant et de la température, selon la première loi de Fick (Équation II-1), et de l'humidité relative selon certaines études (Blondel 2010; Baughman et *al.* 1996). Or, la courbe d'étalonnage du PFS-DNPH a été obtenue en chambre d'essai d'émission dans des conditions normalisées (23°C et 50 % d'humidité relative). De plus, le taux de charge de 0,42 m²/m³ utilisé durant l'étalonnage est un paramètre critique car il impacte directement la concentration en formaldéhyde dans la chambre, et par conséquence, le taux d'émission du matériau.

Les écoles, les chambres d'étudiant et les logements neufs sont caractérisés par des concentrations moyennes respectives en formaldéhyde de 134,4 \pm 103,2 µg/m³ (1 σ , N= 8), 21,3 \pm 12,6 µg/m³ (1 σ , N= 24) et 12,0 \pm 8,8 µg/m³ (1 σ , N= 13). Bien que les conditions opératoires de la chambre d'essai aient été choisies afin d'être proches des conditions environnementales observées dans les bâtiments, les faibles concentrations en formaldéhyde rencontrées dans les logements neufs s'écartent peut-être de ces conditions. Il est intéressant de noter qu'un matériau sera plus émetteur si la concentration ambiante en formaldéhyde est faible. Les mesures PFS obtenues à partir de la courbe d'étalonnage expérimentale pourraient donc sous-estimer les émissions réelles dans des environnements où la concentration en formaldéhyde est inférieure à 20 µg/m³.

- Le renouvellement de l'air dans les chambres d'étudiant et dans les écoles s'effectue de façon passive, tandis que l'air est renouvelé par un système de ventilation actif dans les logements neufs. Un débit d'aspiration de la ventilation trop élevé à l'intérieur de la pièce échantillonnée a pu conduire à un renouvellement partiel de l'air avec de l'air extérieur, le complément étant apporté au travers d'un bâti non étanche (bouches d'aérations, gaines électriques, etc.). Un renouvellement partiel de l'air de la pièce avec de l'air déjà chargé en formaldéhyde conduirait à une surestimation de l'émission totale à partir de l'équation III-4.
- La valeur de la constante d'élimination k utilisée dans le modèle pourrait ne pas être représentative des logements neufs. Blondel (2010) a déterminé la valeur de cette constante en injectant simultanément du dioxyde de carbone et du formaldéhyde dans 15 chambres d'étudiant différentes et en suivant la décroissance temporelle de ces deux composés. La valeur de k et la vitesse de dépôt sont donc représentatives des chambres d'étudiant mais ne sont peut-être pas appropriées pour tous les

environnements intérieurs. En effet, des différences sont attendues en fonction de la nature et de l'âge des matériaux présents dans les bâtiments.

Il est probable que les différences observées entre émissions totales mesurées et calculées pour les logements neufs proviennent d'une combinaison de ces différents points. Les résultats présentés sur la figure III-36 suggèrent donc que les émissions en formaldéhyde mesurées par PFS sont représentatives des émissions réelles à \pm 50 %.

Lieu	k calculée à partir de l'équation III-5	Émission totale mesurée à partir du PFS-DNPH	Émission totale calculée à partir de l'équation III-4	Différence relative entre l'émission totale calculée avec le PFS-DNPH et	
	(m/n)	(µg/h)	(µg/h)	l'équation III-4	
Campagne logements neufs					
Béthune - Séjour	0,21	393,1	769,0	48,9 %	
Béthune - Chambre	0,25	233,2	296,7	21,4 %	
Arras - B41	0,19	308,1	708,3	56,5 %	
Lille - B31	0,18	471,8	746,0	36,8 %	
Lille - B41	0,21	834,3	772,9	7,4 %	
Loos #1 - B11	0,21	650	1094,0	40,6 %	
Loos #1 - B24	0,26	425,8	736,0	42,1 %	
Loos #1 - B25	0,24	616,1	1177,5	47,7 %	
Loos #2 - 13	0,20	243,1	537,3	54,8 %	
Loos #2 - 23	0,19	356	631,1	43,6 %	
Loos #2 - 33	0,19	237,70	447,7	46,9 %	
Grande-Synthe - 312	0,19	1083,8	446,2	58,8 %	
Grande-Synthe - 322	0,19	737,6	683,3	7,4 %	
		Campagne école	25		
Abbeville	0,20	8234,6	9743,5	15,5 %	
Mouans-Sartoux	0,18	21244,2	27851,9	23,7 %	
La Seyne-sur-Mer	0,19	11228	10841,6	3,4 %	
Donges	0,22	5182,1	3172,1	38,8 %	
Saint-Junien	0,20	2630,6	3010,8	12,6 %	
Mont-Près-Chambord	0,34	6511,4	7565,7	13,9 %	
Besançon - Battant	0,16	4165,8	5251,4	20,7 %	
Besançon - Ile-de- France	0,21	1604,4	2233,6	28,2 %	
Campagnes Chambres d'étudiant (Blondelle, 2010)					
Descartes 0024	0,34	536,5	687,5	22,0 %	
Descartes1056	0,34	398,2	370,5	7,0 %	
Descartes 1079	0,34	456,2	320,8	29,7 %	
Descartes 1060	0,34	384,7	443,7	13,3 %	
Descartes 1058	0,34	344,1	338,9	1,5 %	
Descartes 1063	0,34	394,6	392,6	0,5 %	
Descartes 0022	0,34	171,0	286,1	40,2 %	
Descartes 0020	0,34	122,4	160,7	23,9 %	
Condorcet 240	0,34	274,5	227,9	17,0 %	
Condorcet 117	0,34	284,4	347,7	18,2 %	
Condorcet 140	0,34	414,0	385,7	6,9 %	
Condorcet 340	0,34	581,8	573,7	1,4 %	
Condorcet 134	0,34	230,1	299,1	23,1 %	
Condorcet 135	0,34	235,7	315,7	25,3 %	
Condorcet 242	0,34	164,5	179,1	8,2 %	
Condorcet 239	0,34	170,3	179,9	5,4 %	
Lavoisier 2013	0,34	849,9	763,6	10,2 %	
Lavoisier 1034	0,34	974,1	1051,3	7,3 %	
Lavoisier 2041	0,34	998,1	935,7	6,3 %	
Lavoisier 0015	0,34	298,9	251,9	15,7 %	
Lavoisier 5011	0,34	650,2	687,5	5,4 %	

Tableau III-36 : Émissions totales en HCHO mesurées avec le PFS-DNPH et calculées avec l'équation III-4





Figure III-28 : Figure de corrélation des émissions totales. La droite représente la courbe 1:1. La seconde figure représente un agrandissement de la zone 0 - 1000 µg/m3.

V-2-Émission en acétaldéhyde (PFS-DNPH)

Les émissions totales déduites des mesures PFS-DNPH et du modèle d'équilibre des masses (Équation III-4) sont reportées dans le tableau III-37 pour chaque site de mesures présentant une émission totale mesurée supérieure à $300 \mu g/h$.

Lieu	k calculée à partir de l'équation III-5 (m/h)*	Émission totale mesurée à partir du PFS-DNPH (µg/h)	Émission totale calculée à partir de l'équation III-4 (μg/h)	Différence relative entre les valeurs mesurées et calculées
Béthune - Séjour	0,21	7782,3	769,0	90,1 %
Béthune - Chambre	0,25	4189,4	296,7	92,9 %
Arras - B41	0,19	2105,8	708,3	66,4 %
Lille - B31	0,18	700,7	746,0	6,1 %
Loos #1 - B11	0,21	942,8	1094,0	13,8 %
Grande-Synthe - 312	0,19	676,0	446,2	34,0 %
Grande-Synthe - 322	0,19	781,2	683,3	12,5 %
La Seyne-sur-Mer	0,19	760,5	995,7	78,8 %
Donges	0,22	541,3	684,9	20,3 %
Saint-Junien	0,20	331,2	711,0	43,1 %
Mont-Près- Chambord	0,34	551,0	783,7	104,3 %
Besançon - Battant	0,16	557,3	506,6	6,0 %
Besançon - Ile de France	0,21	477,1	509,0	5,2 %

Tableau III-37 : Émissions totales en CH₃CHO mesurées avec le PFS-DNPH, calculées avec l'équation III-4 et différences relatives entre les deux émissions totales obtenues pour chaque site

*Valeurs calculées pour le formaldéhyde

La figure III-29 et le tableau III-37 montrent que l'émission totale calculée à partir des mesures PFS est similaire à celle calculée avec le modèle lorsque l'émission totale mesurée est inférieure à 1000 μ g/h, à l'exception de l'école de Saint-Junien où l'émission totale mesurée est environ deux fois inférieure à l'émission totale calculée. Au contraire, pour des valeurs d'émission totale mesurées supérieures à 1000 μ g/h, c'est à dire le séjour et la chambre du logement à Béthune et le logement à Arras, la valeur calculée à partir du modèle est systématiquement inférieure de plus d'un facteur 3 à la valeur mesurée.

Les tableaux III-5, III-7 et III-9 indiquent que les valeurs élevées d'émission mesurées dans ces trois logements proviennent du plafond et/ou de murs enduits. Il est intéressant de noter que ces deux surfaces ont été enduites avec le même matériau et que des émissions similaires sont donc attendues. Cependant, les émissions mesurées entre ces deux surfaces varient d'un facteur 1,1 (chambre, Béthune) à 7 (séjour, Béthune), ce qui semble indiquer des émissions hétérogènes en acétaldéhyde sur ces surfaces. Cependant, il est statistiquement peu probable qu'une émission trop élevée par rapport à l'émission moyenne des surfaces ait été mesurée sur l'ensemble des 3 sites.

Comme indiqué précédemment, les émissions mesurées par PFS sont représentatives du taux de charge utilisé pour construire la courbe d'étalonnage. En utilisant la courbe « semi-

théorique » obtenue pour un taux de charge de 0,42 m²/m³ (caractéristique d'un plafond ou d'un sol dans la procédure d'étiquetage des matériaux), les taux d'émissions seraient divisés par un facteur 3,3. Un meilleur accord serait obtenu pour les 3 sites présentant une émissions totale supérieure à 1000 μ g/h, avec toutefois une sur estimation de la valeur calculée avec le modèle encore supérieure à un facteur 3. De plus, cela conduirait à une sous estimation d'environ un facteur 3 pour les sites dont l'émission totale mesurée est inférieure à 1000 μ g/h.

Il est important de noter que les valeurs de la constante k utilisées afin de calculer l'émission totale à partir du modèle sont celles qui ont été évaluées pour le formaldéhyde. A notre connaissance, il n'existe pas de données concernant la vitesse de dépôt de l'acétaldéhyde à l'intérieur des bâtiments. Il est donc envisageable qu'une valeur de k différente d'un environnement à l'autre puisse expliquer le désaccord observé sur la figure III-29. Il est clair que davantage d'études sont nécessaires afin d'évaluer les constantes d'élimination des COV en air intérieur.





V-3-Évaluation de scénarios d'amélioration de la QAI

Deux scénarios de réduction des émissions ont été évalués pour les établissements scolaires présentant des concentrations élevées en formaldéhyde. Les scénarios sont les suivants :

- scénario I : le taux de renouvellement de l'air est augmenté et ajusté à 1 h⁻¹,
- scénario II : le matériau dont la contribution à l'émission totale est la plus importante est remplacé par un matériau de catégorie A+ selon l'étiquetage des matériaux s'il s'agit d'un matériau de construction, ou est retiré s'il s'agit d'un matériau d'aménagement ou de décoration.

Les abattements en formaldéhyde, calculés à partir de l'équation III-6, et les concentrations obtenues après réduction sont présentés sur la figure III-30.

Une augmentation du taux de renouvellement de l'air à 1 h⁻¹ permettrait d'obtenir une réduction de 66 à 80 % de la concentration en formaldéhyde, tandis que le retrait ou le remplacement du matériau conduirait à une réduction variable selon le site de 4 à 66 %. La mise en œuvre simultanée de ces deux scénarios permettrait une réduction de la concentration supérieure à 73 % pour l'ensemble des sites.

Le résultat de ces stratégies de réduction sur la concentration en formaldéhyde dans les différents établissements scolaires est également présenté sur la figure III-30. Les concentrations indiquées sur cette figure sont celles mesurées par les AASQA (Tableau II-32) lors de la campagne école (Section III-1), représentatives d'une utilisation courante des salles de classe, les mesures ayant été effectuées dans le cadre de ce travail n'étant pas représentatives d'une utilisation normale des salles (Section II-2).

La figure III-30 montre qu'une augmentation du taux de renouvellement de l'air est suffisante pour que la concentration en formaldéhyde soit réduite en dessous de la valeur de régulation de 30 μ g/m³ pour l'ensemble des établissements. Le retrait ou le remplacement du matériau le plus émetteur permet de réduire la concentration en formaldéhyde en dessous de 30 μ g/m³ pour seulement 4 établissements : Abbeville, Mouans-Sartoux, Besançon Battant et Besançon IIe de France.

Il est important de noter que les abattements des concentrations en formaldéhyde ont été calculés en employant des valeurs de taux de renouvellement de l'air sous-estimées et non représentatives d'une utilisation normale des salles échantillonnées (Section I-2). De plus, une baisse de la concentration en COV dans les salles échantillonnées conduira à une hausse du taux d'émission des matériaux présents selon la première loi de Fick (Chapitre 2, section I). Par conséquent, les abattements observés pour les deux scénarios représentent des limites hautes de ce qui pourrait être obtenu.

Comme indiqué précédemment, des mesures additionnelles du taux de renouvellement de l'air, effectuées dans les établissements de Saint-Junien et de Mont-Près-Chambord sans isoler le dessous des portes des salles, montrent que les taux de renouvellement mesurés restent inférieurs à $0.5 h^{-1}$. De plus, le renouvellement supplémentaire de l'air de la pièce

échantillonnée provient en partie d'air des pièces adjacentes qui est lui aussi enrichi en formaldéhyde. Ce renouvellement additionnel de l'air ne devrait donc pas conduire à une réduction de la concentration en formaldéhyde.

Il est aussi intéressant de noter qu'une augmentation du renouvellement de l'air conduira également à une réduction des concentrations des autres COV présents dans la pièce, et serait donc la solution à privilégier.



Figure III-30 : Évaluation de scénarios de réduction du formaldéhyde dans les établissements scolaires. Les valeurs indiquées au-dessus des barres représentent les concentrations estimées après réduction. Les valeurs indiquées en dessous des barres représentent les concentrations avant réduction.

VI Conclusion

Le PFS-DNPH a été déployé dans des logements neufs peu contaminés et des établissements scolaires où certaines salles de classe présentaient des concentrations élevées en formaldéhyde. Les sources d'émission principales en formaldéhyde et en acétaldéhyde ont été identifiées et hiérarchisées, et la part attribuable de chacune de ces sources aux concentrations intérieures a été évaluée.

L'hétérogénéité des émissions observée dans les appartements montre qu'il est nécessaire d'exposer plusieurs PFS sur les surfaces les plus larges, davantage susceptibles de contribuer à la pollution de l'air intérieur, afin de caractériser leur taux d'émission moyen avec une bonne précision.

Les principaux émetteurs en formaldéhyde et en acétaldéhyde sont les matériaux qui couvrent de grandes surfaces, comme le plafond ou les murs. Ce constat indique que les matériaux destinés à couvrir de ces grandes surfaces doivent être choisis judicieusement et que les efforts de réduction des émissions doivent se concentrer sur ces surfaces. L'architecture des salles devrait également être étudiée afin de minimiser la surface des matériaux dans les bâtiments, ce qui permettrait de limiter les émissions.

Le PFS-Fluoral-P a été comparé au PFS-DNPH lors d'études de diagnostic de sources d'émission dans quatre établissements scolaires. Cette comparaison indique une bonne corrélation des mesures, malgré des écarts supérieurs à la précision combinée (2σ) des deux PFS dans 26 % des cas. De plus, cette étude a montré que des résultats de diagnostic d'émissions obtenus avec chaque type de PFS conduisent à une hiérarchisation similaire des principales sources d'émission.

La comparaison entre l'émission totale mesurée par le PFS-DNPH et l'émission totale calculée à partir de la concentration en formaldéhyde semble indiquer que les émissions mesurées par PFS sont représentatives des émissions réelles à \pm 50 %, l'incertitude étant due à l'étalonnage des PFS dans des conditions opératoires normalisées de la chambre d'essai d'émission. Ce problème n'est pas spécifique aux PFS, mais à la totalité des dispositifs de prélèvement actuellement disponibles y compris la cellule FLEC et la chambre d'émission, les normes encadrant l'utilisation de ces dispositifs imposant une température, une humidité relative et un taux de renouvellement de l'air qui seront généralement différents des conditions rencontrées dans les environnements intérieurs.

Un modèle d'équilibre des masses est apparu être un outil utile afin d'estimer l'efficacité de stratégies de réduction des concentrations en COV dans un bâtiment. Ce modèle a permis de chiffrer le résultat de scénarios de réduction des concentrations en formaldéhyde dans des établissements scolaires. Augmenter le taux de renouvellement de l'air semble être une stratégie plus efficace que de retirer ou de remplacer l'émetteur majoritaire par un matériau moins émissif. Les études portant sur la QAI se concentrent généralement sur des mesures de concentrations en polluants, les dispositifs de mesure des émissions étant difficiles et onéreux à mettre en œuvre sur site (cellule FLEC). Peu d'outils alternatifs (PFS ou PECS) sont disponibles pour la mesure des émissions et il existe donc un manque d'études sur le terrain. Ce travail a permis d'une part de tester de nouveaux outils peu coûteux et faciles d'utilisation pour la mesure des émissions en formaldéhyde et en acétaldéhyde du bâti et de l'ameublement. D'autre part, ce travail a aussi permis de compléter les études existantes dans le domaine de la QAI, avec une étude exhaustive des sources d'émission au sein de 12 appartements neufs et 8 écoles primaires et crèches.

Chapitre 4 : Développement et déploiement d'un PFS pour la mesure des émissions en composés aromatiques de matériaux de construction

Un échantillonneur PFS a été développé pour la mesure des émissions de composés aromatiques concernés par l'étiquetage des matériaux (Chapitre 1, section I-5-3). Ce chapitre présente une description détaillée de la géométrie du PFS (2 géométries envisagées), la méthodologie d'étalonnage mise en place, les performances analytiques obtenues et l'utilisation *in-situ* du PFS au sein d'un logement neuf dans le Nord-Pas-de-Calais.

I Description des PFS et méthodologie d'étalonnage

A notre connaissance, le seul dispositif existant à ce jour pour la mesure passive des émissions de composés aromatiques est le PFS proposé par Shinohara et *al.* (2009), présenté dans le chapitre 1, section II-2-2-2. La géométrie retenue par ces auteurs présente l'inconvénient d'un conditionnement de l'adsorbant exposé (Carbotrap B) dans un tube en acier inoxydable afin de procéder à une désorption thermique et une analyse par chromatographie gazeuse. En effet, le débit d'échantillonnage de l'adsorbant est très élevé lorsqu'il est directement exposé à l'air et il existe donc un risque important de contamination lors de son transfert dans le tube.

Deux géométries (axiale et radiale) ont été envisagées dans notre étude afin de limiter les risques de contamination. La première géométrie retenue (axiale) est composée d'un tube en acier inoxydable contenant l'adsorbant qui est exposé aux émissions d'une surface à l'une de ses extrémités ouverte. La seconde géométrie consiste à exposer la partie radiale d'une cartouche poreuse contenant l'adsorbant au-dessus d'un matériau à l'aide d'une cellule d'exposition. La cartouche poreuse est ensuite rapidement insérée dans un tube en inox lorsque l'exposition est terminée. Quel que soit la géométrie employée, le tube en inox est directement utilisé sur la chaine d'analyse, ce qui permet de limiter la contamination.

I-1-Description des PFS

I-1-1-PFS axial

Le PFS axial présenté sur la figure IV-1 est composé d'un support en pyrex servant à maintenir un tube à diffusion axiale (contenant l'adsorbant) au-dessus du matériau à échantillonner. Le tube à diffusion, commercialisé par la société Perkin-Elmer, présente un diamètre interne de 5 mm et une surface d'échantillonnage de 0,20 cm². Le tube est inséré à l'intérieur du support en pyrex au travers d'un bouchon GL 18 et d'un joint en silicone/PTFE. Le tube est placé en position verticale afin d'échantillonner la surface du matériau à sa base avec une hauteur de prélèvement égale à 18 mm (distance matériau-adsorbant).

La hauteur limite de prélèvement déterminée par Blondel pour le PFS-DNPH est comprise entre 10 et 15 mm pour le formaldéhyde, une hauteur de 18 mm permet de se placer dans des conditions de prélèvement où les émissions sont limitées par la diffusion des espèces dans l'air (Chapitre 2, section I).



Figure IV-1 : PFS-Carbograph 4 axial (haut) et tube en inox contenant l'adsorbant (bas) (http://www.sodipro.fr)

I-1-2-PFS radial

Le PFS radial présenté sur la figure IV-2 est composé d'une cellule d'exposition en pyrex similaire à l'ECSMS (Chapitre 1, section II-2-2-3), mais d'un volume plus faible. Les dimensions de la cellule sont $4,6\times4,7\times6,6$ cm. Une cartouche grillagée en inox contenant 350 mg d'adsorbant, de 60 mm de longueur pour 4,8 mm de diamètre, est exposée aux émissions du matériau avec une hauteur de prélèvement de 20 mm. La cartouche est introduite dans la cellule d'exposition par une ouverture sur le bord de l'enceinte, fermée avec un bouchon torion 5. L'étanchéité est assurée avec deux joints en silicone/PTFE.

Contrairement aux échantillonneurs passifs utilisés pour la mesure des concentrations en COV (Chapitre 1, section II-1-4), il n'y a pas de corps diffusifs Radiello® dont le but est de réduire le débit d'échantillonnage et de minimiser l'effet du vent sur le prélèvement. En effet, la cellule en verre a pour fonction d'isoler la surface échantillonnée de l'air ambiant, ce qui permet aussi d'éliminer l'effet de l'écoulement surfacique de l'air sur le prélèvement. De plus, il est nécessaire que la concentration de l'espèce mesurée soit nulle à proximité du substrat de piégeage afin d'obtenir une relation de proportionnalité entre la masse prélevée et le taux d'émission du matériau (Chapitre 2, section I). Ne pas utiliser un corps diffusif permet d'augmenter le débit d'échantillonnage et de s'assurer que les concentrations des espèces piégées sont très faibles (voir nulles) à proximité l'adsorbant.

La surface d'échantillonnage du PFS radial est de 21,6 cm² et la surface d'adsorbant exposée est de 4,5 cm² (surface de la demi-cartouche exposée aux émissions), soit une surface de piégeage supérieure d'un facteur 28 à celle PFS axial. Une surface de piégeage plus importante devrait se traduire par un gain en sensibilité et des limites de détection plus faibles.



Figure IV-2 : Préleveur PFS-Carbograph 4 radial (haut) et cartouche grillagée contenant l'adsorbant (bas)

I-1-3-Cartouche d'adsorbant

Les cartouches d'adsorbant utilisées pour chaque PFS sont des cartouches de carbograph 4 commercialisées par la société Sigma-Aldrich. Ces cartouches, d'un diamètre de 4,8 mm, contiennent 350 mg d'adsorbant sur une longueur de 60 mm.

Le carbograph 4 a été choisi après avoir comparé les caractéristiques physicochimiques de plusieurs adsorbants présentés dans le tableau I-14. Le carbograph 4 présente plusieurs avantages :

- une surface spécifique élevée : $129 \text{ m}^2/\text{g}$,
- une température de thermodésorption supérieure à 400°C,
- une gamme d'espèces piégées (C_4 C_{10}) incluant les composés aromatiques ciblés: BTEX, styrène, triméthylbenzène.

Avant leur utilisation, les cartouches sont conditionnées à 350°C durant 24 H en les balayant avec un flux d'air épuré ajusté à 5 ml/min. Les masses de COV mesurées sur ces cartouches après conditionnement sont inférieures à 1 ng pour chaque COV étudié.

I-2-Matériaux retenus pour l'étalonnage des PFS

I-2-1-Choix des matériaux

Une recherche approfondie a été menée afin d'identifier des matériaux émetteurs en hydrocarbures (1 - $300 \ \mu g/m^2/h$) pouvant être utilisés pour la construction de droites d'étalonnage en appliquant la méthodologie décrite pour le PFS-Fluoral-P dans le chapitre 2, section II.

Cinq types de matériaux différents ont été échantillonnés avec le PFS axial à température et humidité ambiante au sein du laboratoire : un polystyrène, un médium teinté, un panneau d'isolation et une mousse urée-formol. Les masses de COV prélevées sur une durée de 6 heures sont présentées dans le tableau IV-1. Seuls 3 matériaux présentent des émissions mesurables en composés aromatiques, avec des masses échantillonnées inférieures à 10 ng. Aucune émission en benzène et en 1,2,4-triméthylbenzène a été observée. Ces premiers tests ont montré que les masses prélevées sont faibles et que ces types de matériaux ne permettent pas de construire une courbe d'étalonnage. L'utilisation des courbes d'étalonnage présentées en sections II-1-1 pour le PFS axial indique des taux d'émission inférieurs à 10 μ g/m²/h pour l'éthylbenzène et 2 μ g/m²/h pour la somme des trois isomères du xylène.

	Panneau d'isolation	Polystyrène	Médium teinté
Toluène	9,0	9,7	6,8
Xylènes	1,1	1,4	nd
Éthylbenzène	nd -	2,2	8,1
Styrène		7,6	4,7

Tableau IV-1 : Masses (ng) de composés aromatiques prélevées avec le PFS axial exposé sur plusieurs matériaux

nd : non détecté

Il est intéressant de noter que l'émission d'autres COV a été observée lors de ces tests (Tableau IV-2), avec des masses échantillonnées inférieures à 50 ng (équivalent toluène). Parmi les matériaux étudiés, le polystyrène semble être un émetteur de nombreux COV (alcanes, alcènes, acides carboxyliques, cétones, nitriles et alcools).

Les difficultés rencontrées dans la recherche de matériaux émetteurs en composés aromatiques nous ont amené à considérer une méthode alternative proposée par Cox et *al.* (2010) afin d'obtenir des surfaces émettrices en COV. Cette méthode consiste à doper des films de PolyMéthylPentène (PMP) avec un mélange de COV gazeux.

COV*	Panneau d'isolation	Mousse urée-formol	Polystyrène	Médium teinté
2-methylpropène		nd	50,5	33,8
Acide benzoïque		nu	17,1	18,0
Acide décanoïque	nd	22,6	31,6	in d
Acide nonanoïque		13,5	11,4	na
Anhydridre phthalic			12,6	27,1
Benzonitrile		nd	27,3	nd
Benzophénone		nu	15,3	nu
Biphényl			18,3	22,7
Décanal	e	11,7	18,0	
Éthylcyclopropane			12,4	nd
				i iu

nd

36,1

15,8

Tableau IV-2 : Masses (ng, équivalent toluène) de COV prélevées avec le PFS axial sur plusieurs matériaux

nd : non détecté

Phénol

Phthalimide

*Tentative d'identification, la nature des COV prélevés reste à confirmer

27,1

nd

Le dispositif expérimental utilisé pour le dopage des films est présenté sur la figure IV-3. Une solution de COV aromatiques est introduite sous forme liquide dans un bulleur balayé par un flux de 100 - 200 mL/min d'air zéro sec. Le mélange gazeux est introduit dans une chambre en verre contenant des films de PMP. En raison du faible débit d'air utilisé, la concentration des COV dans le mélange gazeux est estimée en considérant que leur pression de vapeur saturante est atteinte dans le bulleur. Le dopage du PMP est réalisé sur une durée d'au moins 8 jours afin de saturer la surface. Cox et *al.* (2010) ont montré qu'un équilibre est atteint entre la concentration en phase gazeuse et la masse adsorbée après 3,3 jours d'exposition pour le toluène.



Figure IV-3 : Dispositif expérimental utilisé pour le dopage de matériaux

Le film de PMP est ensuite retiré de la chambre et ses bords sont fixés sur la surface plane d'un matériau solide avec du ruban adhésif en aluminium non émetteur. Le matériau utilisé a été préalablement recouvert d'adhésif en aluminium (Figure IV-4). La surface de PMP émettrice est de 10×15 cm pour un taux de charge en chambre d'essai d'émission de $0,42 \text{ m}^2/\text{m}^3$, similaire à celui utilisé pour l'étalonnage des PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P.



Figure IV-4 : Film de PMP dopé en composés aromatiques

Différentes conditions de dopage ont été utilisées et sont présentées dans le tableau IV-3. Des volumes identiques de chaque composé aromatique (solutions pures) ont été mélangés afin de préparer la solution de dopage. La durée de conditionnement du PMP a été variée de 8 à 28 jours et le débit d'écoulement du mélange gazeux entre 100 et 200 mL/min.

Les mesures d'émissions réalisées sur les matériaux #1 et #2 (Tableau IV-3) ont montré que les émissions en benzène, toluène et styrène décroissaient plus rapidement que celles en éthylbenzène, xylènes et 1,2,4-triméthylbenzène. Il a donc été difficile de construire des courbes d'étalonnage pour les 3 premiers composés. Deux autres matériaux (Matériaux #3 et #4) ont été dopés avec du benzène, du toluène et du styrène uniquement afin de compléter les courbes d'étalonnage pour ces espèces.

	Matériau #1	Matériau #2	Matóriau #3	Mətáriau #4
	Wateriau #1		Wateriau #5	
COV utilisés pour le dopage	Benzène, toluène, éthylbenzène, m- xylène, o-xylène, p-xylène, styrène, 1,2,4- triméthylbenzène		Benzène, toluène, styrène	
Proportion de chaque COV	1/8	1/8	1/3	1/3
Durée du dopage (jours)	8	28	15	21
Débit de dopage (mL/min)	100	100	200	100
Durée séparant la fin du dopage et le premier prélèvement en chambre d'émission (jours)	0	7	0	0
Nombre de préleveurs exposés	24	68	48	16
Concentration calculée en sortie du bulleur (g/m ³)	Éthylbenzène : 30 Chaque xylène : 24 1,2,4 triméthylbenzène : 10		Benzène : 224 Toluène : 77 Styrène : 21	
Gamme de taux d'émission mesurés (μg/m ² /h)	Éthylbenzène : 90 - 22600 m,p-xylènes : 300 - 50200 o-xylène : 350 - 23200 triméthylbenzène : 180 - 5500	Éthylbenzène : 1 - 1300 m,p-xylènes : 4 - 2900 o-xylène : 20 - 2700 triméthylbenzène : 50 - 1700	Benzène : 1 - 40 Toluène : 5 - 1300 Styrène : 68 - 1800	Benzène : 40 - 400 Toluène : 770 - 7900 Styrène : 520 - 4100

Tableau IV-3 : Conditions opératoires des d	opages	de PMP
---	--------	--------

I-2-2-Caractéristiques des émissions du PMP dopé

Afin de s'assurer que les émissions du PMP dopé n'évoluent pas significativement entre le début de la mesure des émissions en chambre d'essai et la fin de l'exposition des PFS (durée totale de 8 heures), les émissions du premier matériau dopé ont été suivies sur une durée de 23 jours à l'intérieur de la chambre d'essai d'émission.

Les prélèvements actifs ont été effectués sur des cartouches contenant du carbograph 4 en employant la méthodologie décrite dans le chapitre 2, section II, avec un débit d'échantillonnage de 55 ou 200 ml/min et une durée de prélèvement de 20 ou 60 minutes. Deux cartouches de carbograph 4 ont été connectées en série au cours des quatre premiers jours de prélèvement réalisés sur le matériau #1 afin de s'assurer que la première cartouche adsorbait bien la totalité des COV émis. Ces résultats ont montré que les masses des composés piégés sur la seconde cartouche étaient inférieures à 2 % des masses piégées sur la première cartouche. Un perçage négligeable a donc été observé pour des taux d'émission élevés pouvant atteindre 50 mg/m²/h.

La figure IV-5 présente les cinétiques de décroissance observées pour les émissions en xylènes, éthylbenzène et 1,2,4-triméthylbenzène. Les mesures ont été réalisées sur une durée de 23 jours après le dopage du matériau. Les graphiques de gauche présentent deux mesures successives (espacées d'une heure) des émissions du PMP dopé et la moyenne de ces mesures en fonction de la date de prélèvement. Le m-xylène et le p-xylène sont regroupés car les pics chromatographiques de ces deux composés sont coélués lors de l'analyse (Figures IV-8 et IV-13). Le taux d'émission initial des m,p-xylènes est donc deux fois plus élevé que celui du o-xylène car le PMP a été dopé avec une solution quasi-équimolaire de ces composés. L'émission initial en 1,2,4-triméthylbenzène est plus faible que celles des autres composés. Cet écart est probablement dû à une concentration plus faible dans la chambre de dopage en raison d'une pression de vapeur saturante 3 à 4 fois moins élevée pour le triméthylbenzène.

Les graphiques au centre de la figure IV-5 représentent le logarithme (base 10) des émissions mesurées. La décroissance est rapide et mono-exponentielle au cours des 4 premiers jours, ce qui est en bon accord avec les résultats obtenus par Cox et *al.* (2010). Cependant, la décroissance des émissions semble dévier d'une fonction mono-exponentielle sur une durée d'émission plus longue.

Les graphiques de droite de la figure IV-5 présentent la décroissance horaire des émissions calculée à chaque prélèvement. La vitesse de décroissance des émissions étant significativement plus faible après 4 jours, il est recommandé d'attendre au moins 5 jours avant de commencer les expériences d'étalonnage afin d'éviter une forte variation du taux d'émission entre le début de la mesure des émissions en chambre et la fin de l'exposition des PFS. En effet, la figure IV-6 montre que la décroissance relative horaire des émissions est inférieure à 1 % 4 jours après la fin du dopage. Dans ces conditions, une erreur inférieure à 3 % est attendue sur l'étalonnage des PFS pour une exposition de 6 heures.

Comme indiqué précédemment, les mesures réalisées sur les matériaux # 3 et #4 ont été effectuées directement après le dopage car les émissions en benzène, toluène et styrène présentent des décroissances très rapides. Une décroissance relative horaire d'environ 3 % est observée durant le premier jour suivant le dopage. La durée de chaque expérience d'étalonnage étant de 8 heures (2 prélèvements actifs d'une heure sur cartouches suivis d'un prélèvement PFS de 6 heures), l'étalonnage conduira à une sous-estimation de la réponse des PFS inférieure à 12 % (3 %/h × 4 h d'écart entre la moyenne des deux mesures actives et la mesure passive).

I-2-3-Conclusions

Plusieurs conclusions pertinentes pour les expériences d'étalonnage peuvent être tirées à partir des figures IV-5 et IV-6 :

- le PMP est capable d'adsorber et de réémettre les COV étudiés,
- les mesures réalisées en chambre d'essai indiquent une baisse rapide d'environ 90 % des émissions sur les 4 premiers jours suivant le dopage. La décroissance est ensuite plus lente,
- les composés les plus volatils présentent les décroissances les plus rapides (benzène, toluène, styrène). Il est conseillé de doper le PMP avec des COV ayant des volatilités comparables afin d'obtenir une évolution similaire des taux d'émission pour chaque COV,
- afin de s'assurer que les émissions n'évoluent pas significativement entre la mesure active en chambre d'essai et la fin de l'exposition des PFS, il est nécessaire d'attendre un minimum de 5 jours avant d'utiliser le matériau dopé. Dans ces conditions, la variation d'émission du matériau sur une période de 7 h est inférieure à 3 %,
- les émissions restent suffisamment élevées 4 jours après le dopage pour construire les droites d'étalonnage pour l'éthylbenzène, les xylènes et le triméthylbenzène. Par contre, la décroissance plus rapide des émissions pour le benzène, le toluène et le styrène nécessite d'échantillonner le matériau sans attendre après dopage.


Figure IV-5 : Décroissance des émissions du PMP pour l'éthylbenzène, les xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène. Les graphiques de gauche présentent deux mesures successives (espacées d'une heure) des émissions du PMP et la moyenne de ces mesures. Les graphiques au centre présentent le logarithme (base 10) des émissions mesurées. Les graphiques de droite présentent la décroissance horaire des émissions calculée à chaque prélèvement.



Figure IV-6 : Décroissance relative horaire des émissions du PMP pour l'éthylbenzène, les xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène

I-3-Méthodologie appliquée pour la qualification des PFS-Carbograph 4

La méthode retenue pour l'étalonnage des deux PFS est similaire à celle employée pour les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P (Chapitre 2, section II). Celle-ci consiste à relier la réponse du PFS (masse d'un COV piégé par unité de temps, m/t) avec les taux d'émission de matériaux préalablement mesurés par la méthode normalisée de la chambre d'essai d'émission (NF ISO 16000-9). Les films PMP présentés dans la section précédente ont été utilisés afin de construire les courbes d'étalonnage avec l'avantage qu'un matériau permet de couvrir une large gamme de taux d'émission en raison de la décroissance des émissions après dopage. Les prélèvements actifs ont été réalisés sur une durée d'une heure avec des cartouches de carbograph 4 qui ont été analysées par TD-GC/FID-MS (Annexe 11).

La figure IV-7 présente la dispersion des mesures actives des taux d'émission en chambre d'essai. Le taux d'émission mesuré lors du second prélèvement actif est représenté en fonction de celui mesuré lors du premier. Les deux graphiques de la figure IV-7 montrent qu'il existe une dispersion importante des mesures autour de la droite 1:1. Les lignes en pointillés délimitent une zone autour de la droite 1:1 dans laquelle les couples de mesures devraient se situer en considérant une limite de détection de 5 μ g/m²/h et une précision (1 σ) de 15 % pour l'ensemble des COV. La figure IV-7 montre qu'une vingtaine de couples de mesures sur les 108 couples représentés se situe en dehors de cette zone. Cette représentation indique qu'une répétabilité (1 σ) de l'ordre de 15 % permet de caractériser la dispersion observée, bien que plusieurs couples de points semblent indiquer des valeurs aberrantes extrêmes lorsque les taux d'émission sont inférieurs à 200 μ g/m²/h. Ces valeurs aberrantes pourraient être dues à un problème de conditionnement des cartouches d'adsorbant.

Les quatre matériaux dopés présentés dans le tableau IV-3 ont été utilisés successivement afin de qualifier les PFS, la durée de prélèvement étant de 6 heures, sauf

mentions contraires. Un total de 46 PFS axiaux et 110 PFS radiaux ont été exposés sur les 4 matériaux.

Les limites de détection ont été estimées à partir de mesures réalisées sur plusieurs séries de blancs (20 blancs pour le PFS axial et 18 blancs pour le PFS radial) qui ont été réalisées dans la chambre d'essai d'émission à 23°C en l'absence de matériaux émetteurs. Ces blancs prennent donc en compte la contamination possible lors de la manipulation des PFS due à la présence de COV dans l'air ambiant.



Figure IV-7 : Dispersion des mesures actives en chambre d'émission, sur une gamme de $0,3 - 9100 \ \mu g/m^2/h$ pour le graphique du haut et de $0,3 - 400 \ \mu g/m^2/h$ pour le graphique du bas

II Qualification des PFS

II-1-PFS axial

II-1-1-Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées pour l'éthylbenzène, l'o-xylène, les m,pxylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène en exposant 17 séries de PFS sur le matériau #2. Ce préleveur n'a pas été étalonné pour le benzène, le toluène et le styrène car la décroissance rapide des émissions du matériau #2 pour ces composés n'a pas permis d'obtenir des courbes d'étalonnage de bonne qualité.

Les expériences ont été menées sur une durée de 2,5 mois et ont permis de couvrir une gamme d'émission comprise entre 3 et 2900 μ g/m²/h. Pour chaque série, 2 mesures des émissions en chambre d'essai ont été réalisées par prélèvement actif avant d'exposer les préleveurs. Deux préleveurs axiaux ont ensuite été exposés sur le matériau en parallèle à 2 préleveurs radiaux sur une durée de 6 heures, la surface disponible ne permettant pas d'en exposer plus.

La figure IV-8 présente la superposition de trois chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de deux PFS axiaux exposés sur le matériau #2 et d'un blanc, et le tableau IV-4 les masses de COV prélevés et taux d'émission mesurés des résultats liés à la figure IV-8. Le temps de rétention des COV ciblés est égal à 60,0 minutes pour l'éthylbenzène, 61,4 minutes et 61,6 minutes pour les m,p-xylènes, 65,6 minutes pour l'o-xylène et 83,2 minutes pour le 1,2,4-triméthylbenzène.



Figure IV-8 : Chromatogramme obtenu pour 2 PFS axiaux exposés sur le matériau # 2(pics bleu et noir) et un PFS blanc (pic rouge)

		Masse de COV prélevée (ng)	Taux d'émission mesuré en chambre (µg/m²/h)	
	Blanc			
	Mesure	104		
Ethylbenzène	#1	-	87,6	
	Mesure #2	127		
	Blanc	33		
m,p-xylènes	Mesure #1	72	314,5	
	Mesure #2	96		
o-xylène	Blanc	50		
	Mesure #1	461	357,2	
	Mesure #2	543		
1,2,4- triméthylbenzène	Blanc	30		
	Mesure #1	363	180,3	
	Mesure #2	405		

Tableau IV-4 : Masses de COV prélevés et taux d'émission mesurés pour les résultats présentés sur la figure IV-8

Les masses de COV prélevées ont été comparées aux mesures de taux d'émission sur la figure IV-9 pour l'ensemble des 17 séries de mesures. Les courbes de gauche représentent les étalonnages réalisés sur une gamme de taux d'émission pouvant atteindre 3000 μ g/m²/h et les courbes de droite un agrandissement de la gamme 0 - 400 μ g/m²/h, représentative des émissions en air intérieur. Les mesures individuelles pour chaque préleveur axial sont représentées en bleu (2 PFS et 2 prélèvements actifs par série de mesures), et la moyenne des réplicas est représentée en rouge. Les régressions linéaires effectuées sur les courbes de gauche (droites rouges) ont été obtenues en analysant la gamme complète de taux d'émission mesurés, tandis que celles des figures de droite (droites oranges) ont été obtenues en analysant la gamme 0 - 400 μ g/m²/h. Ces régressions linéaires montrent que les ordonnées à l'origine ne sont pas significatives à 2 σ (Tableau IV-5) et les courbes présentées sur la figure IV-9 ont donc été forcées par zéro.

Les droites d'étalonnage obtenues sur la gamme complète des émissions (Figure IV-9, gauche) sont de bonne qualité avec un coefficient de détermination (\mathbb{R}^2) variant de 0,96 à 0,99 lorsque la régression est effectuée sur les moyennes. Cependant, cette figure indique que chaque mesure individuelle (symboles bleus) présente une dispersion importante autour des droites d'étalonnage. Cette dispersion peut en partie s'expliquer par celle observée sur les mesures actives de taux d'émission. De plus, II est important de noter que le PFS axial sera très sensible à des émissions hétérogènes à la surface du matériau en raison de sa faible surface de prélèvement.

La figure IV-9 montre que les paramètres d'une régression linéaire réalisée sur la gamme 0 - 400 μ g/m²/h, caractéristique des émissions des matériaux de construction rencontrés dans les environnements intérieurs, sont cohérents avec la courbe d'étalonnage de

gauche. En effet, les coefficients directeurs des droites déterminées sur les 2 gammes de taux d'émission (Tableau IV-5) ne sont pas statistiquement différents en considérant l'erreur 2σ associée à chaque détermination, à l'exception de l'éthylbenzène pour lequel il est nécessaire de considérer 3σ . Ces résultats indiquent que la courbe d'étalonnage réalisée sur la gamme 0 - $3000 \mu g/m^2/h$ est applicable à la mesure de taux d'émission inférieurs à $400 \mu g/m^2/h$.

Il est intéressant d'observer que les coefficients directeurs des courbes d'étalonnage semblent être liés à la volatilité des COV. En effet, à l'exception de l'éthylbenzène, nous pouvons observer une augmentation des coefficients directeurs avec la température d'ébullition ou une diminution de la pression de vapeur saturante.

Les courbes d'étalonnage « semi-théoriques » à différents taux de charge ont été générées à partir des droites d'étalonnage expérimentales, des conditions opératoires de la chambre d'essai d'émission et de l'équation II-19. Ces courbes sont présentées sur la figure IV-10. Les différences de pentes entre les courbes sont plus faibles par rapport à celles calculées pour les aldéhydes, les épaisseurs des couches de diffusion étant supérieures (7 - 21 cm).

	Masse molaire (g/mol)	Pression de vapeur saturante à 20°C (kPa)	Température d'ébullition à pression atmosphérique (°C)	Coefficient de détermination	Coefficient directeur (± 2σ)	Ordonnée à l'origine (± 2σ)	
		Ensemble des mesures - droites d'étalonnage non forcées par zéro (3 - 2900 μg/m²/h)					
Éthylbenzène		1,0	136,2	0,99	0,151 ± 0,007	-2,506 ± 2,702	
m-xylène	106.2		139,1	0.00	0.101 + 0.004	1 410 + 2 902	
p-xylène	100,2	0,8	138,2	0,99	$0,101 \pm 0,004$	-1,410 ± 3,803	
o-xylène			144,4	0,98	0,188 ± 0,013	-6,619 ± 12,551	
1,2,4-triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,96	0,257 ± 0,029	-5,813 ± 18,311	
		Gamme	3 - 400 μg/m²/h - droites d'é	etalonnage non for	cées par zéro		
Éthylbenzène		1,0	136,2	0,93	0,096 ± 0,017	-0,129 ± 1,270	
m-xylène	106.2		139,1	0,92	0,082 ± 0,015	-0,058 ± 2,877	
p-xylène	106,2	0,8	138,2				
o-xylène			144,4	0,83	0,202 ± 0,066	-2,762 ± 11,153	
1,2,4-triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,602	0,212 ± 0,130	6,816 ± 26,949	
		Ensemble des mesures - droites d'étalonnage forcées par zéro (3 - 2900 μg/m²/h)					
Éthylbenzène		1,0	136,2	0,99	0,148 ± 0,007	N/A	
m-xylène	106.2		139,1	0.00	0,101 ± 0,004	N/A	
p-xylène	100,2	0,8	138,2	0,99		N/A	
o-xylène			144,4	0,98	0,184 ± 0,011	N/A	
1,2,4-triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,96	0,251 ± 0,021	N/A	
	Gamme 3 - 400 µg/m ² /h - droites d'étalonnage forcées par zéro						
Éthylbenzène		1,0	136,2	0,93	0,095 ± 0,013	N/A	
m-xylène	106.2		139,1	0,92	0.082 + 0.012	N/A	
p-xylène	100,2	0,8	138,2		0,082 ± 0,012	N/A	
o-xylène]		144,4	0,82	0,189 ± 0,040	N/A	
1,2,4-triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,60	0,242 ± 0,055	N/A	

Tableau IV-5 : Caractéristiques et paramètres des droites d'étalonnage des COV étudiés pour le PFS-Carboraph 4 axial (moyennes des mesures)



Figure IV-9 : Courbes d'étalonnage du PFS axial pour l'éthylbenzène, les m,p-xylènes, l'o-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène



Figure IV-10 : Influence du taux de charge sur la courbe d'étalonnage du PFS axial pour l'éthylbenzène, les m,p-xylènes, l'o-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène

II-1-2-Limites de détection

Les limites de détection ont été estimées à partir de 4 séries de 5 blancs exposés sur du pyrex non émissif à l'intérieur de la chambre d'essai d'émission, maintenue à 23°C et en l'absence de matériaux. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure IV-11.

Plusieurs mesures aberrantes n'ont pas été prises en compte et ne sont pas présentes sur cette figure, ce qui réduit le nombre de points de 20 à 18 pour les m,p-xylènes, à 17 pour l'o-xylène et à 16 pour le 1,2,4-triméthylbenzène. En moyenne, les masses de COV mesurées sur les blancs sont plus importantes pour les m,p-xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène par rapport aux deux autres COV. Cependant les valeurs de blancs sont inférieures à 0,4 ng/h, ce qui est équivalent à des taux d'émission de 2,7 μ g/m²/h pour l'éthylbenzène, 4,0 μ g/m²/h pour les m,p-xylènes, 2,2 μ g/m²/h pour l'o-xylène et 1,6 μ g/m²/h pour le 1,2,4-triméthylbenzène.

Les masses désorbées pour chaque composé sont données dans le tableau IV-6 sous la forme d'une moyenne et d'un écart type à 1σ , avec les limites de détection calculées à 3σ . Les limites de détection sont comprises entre 1 et $3 \mu g/m^2/h$ et sont suffisamment basses pour des études de diagnostic de sources d'émission en air intérieur.



Figure IV-11 : Valeurs de blancs mesurées pour le PFS-Carbograph 4 axial

Tableau IV-6 : Moyennes et écarts types (1 σ) des blancs et limites de détection pour le PFS-Carbograph 4 axial (calculées à partir des étalonnages réalisés sur la gamme 0-3000 µg/m²/h)

COV	Moyenne ± écart-type (1σ) des masses thermodésorbées (ng/h)	Limite de détection (3σ) $(\mu g/m^2/h)$
Éthylbenzène	$0,06\pm0,06$	1,3
m,p-xylènes	$0,11 \pm 0,09$	2,7
o-xylène	$0,07 \pm 0,06$	0,9
1,2,4-triméthylbenzène	$0,13 \pm 0,10$	1,1

II-1-3-Évaluation de l'étanchéité du PFS

Des tests ont été réalisés afin d'évaluer l'étanchéité du PFS axial à partir des masses de COV collectées sur les blancs. 16 blancs ont été réalisées dans la chambre d'essai d'émission en présence du matériau #2 avec des émissions dans la gamme 1 - 2900 μ g/m²/h. La figure IV-12 présente les masses collectées par heure en fonction de la concentration en COV dans la chambre.

Il existe une corrélation entre m/t et la concentration en COV indiquant un problème d'étanchéité similaire à celui observé pour les PFS-DNPH et PFS-Fluoral-P. En utilisant les courbe d'étalonnage présentée sur la figure IV-9 afin de convertir m/t en taux d'émission, nous obtenons une valeur de contamination de 1 - $3 \mu g/m^2/h$ pour une concentration dans la chambre de 50 $\mu g/m^3$, 4 - 9 $\mu g/m^2/h$ pour une concentrations de 150 $\mu g/m^3$ et 7 - 18 $\mu g/m^2/h$ pour une concentration dans de 300 $\mu g/m^3$. Comme indiqué pour les PFS développés pour les aldéhydes, l'impact de ce problème d'étanchéité sera minimisé lors de mesures *in-situ* car (i) l'air pénétrant à l'intérieur du PFS provient principalement de la surface échantillonnée, (ii) les concentrations ambiantes en COV excédent rarement 100 $\mu g/m^3$ et (iii) la mesure de blanc est retranchée des mesures sur les matériaux.



Figure IV-12 : Corrélation entre m/t et la concentration en COV mesurée dans la chambre d'essai d'émission pour les blancs du PFS axial

II-2-Préleveur radial

II-2-1-Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, les m,p-xylènes, le o-xylène, le styrène et le 1,2,4-triméthylbenzène sur une durée de 6,5 mois. 33 séries de mesures ont permis de couvrir une gamme d'émissions comprise entre quelques $\mu g/m^3$ et 73000 $\mu g/m^3$:

- 17 séries en exposant 2 PFS par série sur le matériau #2 pour l'éthylbenzène, les xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène,
- 16 séries en exposant 4 préleveurs sur les matériaux #3 et #4 pour le benzène, le toluène et le styrène. Ces composés ont été étalonnés séparément car les émissions des deux premiers matériaux étaient trop faibles pour effectuer un étalonnage.

Pour chaque série, 2 mesures successives des émissions ont été réalisées par prélèvement actif sur une durée de 1 heure en chambre d'essai avant d'exposer les PFS. Les préleveurs radiaux ont ensuite été exposés sur le matériau sur une durée de 6 heures, la surface disponible ne permettant pas d'en poser plus.

La figure IV-13 présente deux superpositions de trois chromatogrammes obtenus lors de l'analyse de 2 PFS exposés sur les matériaux #2 et #3 et d'un blanc (PFS exposé sur du pyrex non émissif à l'intérieur de la chambre d'essai). Le tableau IV-7 reporte les masses de COV prélevées et les taux d'émission mesurés pour les expériences présentées sur la figure IV-13.



Figure IV-13 : Chromatogrammes FID des PFS radiaux (pics bleus et rouges) pour une exposition sur le matériau # 2 (figure du haut) et #3 (figure du bas) et blanc associé (pics noirs)

Tableau IV-7 : Masses de COV prélevés et taux d'émission mesurés pour les expériences de la figure IV-13

		Masse de COV prélevée (ng)	Taux d'émission mesuré en chambre (µg/m²/h)
	Blanc	38	
Éthylbenzène	Mesure #1	1146	197
•	Mesure #2	1102	
	Blanc	85	
m,p-xylènes	Mesure #1	2451	494
	Mesure #2	2442	
	Blanc	114	
o-xylène	Mesure #1	6611	778
	Mesure #2	6325	
1,2,4-triméthylbenzène	Blanc	49	
	Mesure #1	7622	635
	Mesure #2	7263	
	Blanc #1	22	
Benzène	Mesure #2	30	8,4
	Mesure #3	27	
	Blanc #1	7	
Toluène	Mesure #2	16	20,7
	Mesure #3	17	
	Blanc #1	141	
Styrène	Mesure #2	1604	1185
-	Mesure #3	1456]

Les masses de COV prélevées (divisées par la durée d'exposition) ont été comparées aux émissions mesurées en chambre d'essai pour l'ensemble des séries d'étalonnage sur les figures IV-14 et IV-15. Les courbes de gauche présentent les étalonnages réalisés sur une large gamme de taux d'émission (0 - 8000 μ g/m²/h) et les courbes du centre un agrandissement de la gamme 0 - 400 μ g/m²/h. Les mesures individuelles pour chaque PFS sont représentées en bleu (2 à 4 mesures par série) et la moyenne d'une série est représentée en rouge. Les régressions linéaires ont été effectuées sur les moyennes sur les courbes de gauche (rouge) et du centre (orange) et ont été forcées par zéro car une régression linéaire non forcée conduit à des ordonnées à l'origine non significatives à 3 σ . Les coefficients directeurs des droites d'étalonnage obtenus sur ces 2 gammes d'émission sont statistiquement différents à 2 σ pour le toluène, l'éthylbenzène, les m,p-xylènes, le o-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène (Tableau IV-8). La réponse du PFS ne semble donc pas linéaire sur la gamme d'émissions présentée sur les graphiques de gauche

Une régression polynomiale d'ordre 2 a été effectuée pour ces 6 COV sur les courbes de droite des figures IV-14 et IV-15 en forçant la régression par zéro car une régression polynomiale non forcée conduit à des ordonnées à l'origine non significatives à 3 σ (Tableau IV-9). De plus, ne pas forcer la régression par zéro conduit à une incertitude importante sur la détermination du monôme d'ordre 1. Cette régression est caractérisée par une pente à l'origine (monôme d'ordre 1) proche des régressions linéaires obtenues sur la gamme 0 - 400 μ g/m²/h. Les courbes d'étalonnage quadratiques seront donc utilisées pour la mesure des émissions en air intérieur avec les PFS-Carbograph 4 de type radial.

Les courbes semi-théoriques n'ont pas été calculées car la théorie développée dans le chapitre 2, section I ne s'applique pas à la géométrie du PFS radial.

Les mesures individuelles présentées par les symboles bleus sur les courbes d'étalonnage des figures IV-14 et IV-15 montrent une dispersion importante des mesures, similaire à celle observée pour les PFS axiaux. La figure IV-16 présente les écarts types des résidus obtenus pour les courbes d'étalonnage des PFS axial et radial lorsque les données sont analysées avec une régression linéaire forcée par zéro. Les écarts types obtenus pour le PFS radial en utilisant une régression linéaire représentent une limite haute des valeurs qui seraient obtenues en utilisant une régression polynomiale d'ordre 2.

Cette figure montre que les écarts types des résidus obtenus pour le PFS axial sont supérieurs à ceux du PFS radial. Ce résultat suggère qu'une dispersion plus importante des mesures pour le PFS axial pourrait être liée à l'hétérogénéité des émissions du PMP dopé. En effet, la surface d'échantillonnage plus importante du PFS radial peut conduire à une dispersion moins importante des mesures lors de l'étalonnage. Il est important de noter que l'hétérogénéité des émissions constatée durant l'étalonnage est probablement due au dopage du PMP et qu'un matériau présent dans un environnement intérieur devrait présenter des émissions plus homogènes.

	Masse molaire (g/mol)	Pression de vapeur saturante à 20°C (kPa)	Température d'ébullition à pression atmosphérique (°C)	Coefficient de déterminatio n	Coefficien t directeur (± 3σ)	Ordonné e à l'origine (± 3σ)
Ense	mble des m	esures - droites d'ét	l alonnage non forcées par a	zéro (1 - 7900 μg,	/m²/h)	
Benzène	78,1	10	80,1	0,91	0,46 ± 0,16	-0,9 ± 23
Toluène	92,1	2,9	110,6	0,97	1,21 ± 0,23	-291 ± 658
Éthylbenzène	106,2	1,0	136,2	0,99	1,34 ± 0,09	-26 ± 32
m-xylène		0,8	139,1	0,99	1,22 ± 0,09	-58 ± 75
p-xylène			138,2			
o-xylène	-		144,4	0,99	1,49 ± 0,09	-78 ± 73
Styrène	104,1	0,7	145,1	0,84	1,54 ± 0,20	340 ± 485
1,2,4- triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,97	1,71 ± 0,26	-135 ± 150
	Gamme	1 - 400 μg/m²/h - d	roites d'étalonnage non fo	orcées par zéro		
Benzène	78,1	10	80,1	0,91	0,46 ± 0,16	-0,9 ± 23
Toluène	92,1	2,9	110,6	0,99	0,28 ± 0,04	-1,5 ± 2,4
Éthylbenzène	106,2	1,0	136,2	0,99	0,91 ± 0,10	-5,8 ± 7,3
m-xylène		0,8	139,1	0,99	0,85 ± 0,21	-11 ± 32
p-xylène			138,2			
o-xylène			144,4	0,95	1,13 ± 0,22	-15 ± 42
Styrène	104,1	0,7	145,1	N/A	N/A	N/A
1,2,4- triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,83	1,10 ± 0,49	-24 ± 97
En	semble des	mesures - droites d'	étalonnage forcées par zéi	ro (1 - 7900 μg/m	1 ⁻ /h)	
Benzène	78,1	10	80,1	0,91	0,46 ± 0,13	N/A
Toluène	92,1	2,9	110,6	0,96	1,15 ± 0,20	N/A
Éthylbenzène	106,2	1,0	136,2	0,99	1,31 ± 0,09	N/A
m-xylène	-	0,8	139,1	0,99	1,19 ± 0,09	N/A
p-xylène	-		138,2			
o-xylène			144,4	0,99	1,44 ± 0,09	N/A
Styrène	104,1	0,7	145,1	0,98	1,64 ± 0,22	N/A
1,2,4- triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,95	1,56 ± 0,23	N/A
	Gamn	ne 1 - 400 µg/m²/h	- droites d'étalonnage forc	ées par zéro		
Benzène	78,1	10	80,1	0,91	0,46 ± 0,13	N/A
Toluène	92,1	2,9	110,6	0,98	0,26 ± 0,04	N/A
Éthylbenzène	106,2	1,0	136,2	0,98	0,86 ± 0,09	N/A
m-xylène		0,8	139,1	0,98	0,81 ± 0,17	N/A
p-xylène			138,2			
o-xylène			144,4	0,95	1,07 ± 0,15	N/A
Styrène	104,1	0,7	145,1	N/A	N/A	N/A
1,2,4- triméthylbenzène	120,2	0,3	170,0	0,81	1,00 ± 0,21	N/A

 Tableau IV-8 : Paramètres des régressions linéaires des étalonnages du PFS-Carboraph 4 radial

	Monôme du 2 nd degré (± 3 σ)	Monôme du 1 ^{er} degré (± 3 σ)	Ordonnée à l'origine (± 3σ)		
Ensemble des mesures - droites d'étalonnage non forcées par zéro (1 - 7900 µg/m²/h)					
Toluène	1,32E-4 ± 2,71E-5	0,3 ± 0,2	31 ± 141		
Éthylbenzène	3,16E-4 ± 8,43E-5	$1.0 \pm 0,1$	-9 ± 11		
m-xylène		0.0 + 0.1	17 + 22		
p-xylène	1,31E-4 ± 4,67E-5	0,9 ± 0,1	-17 ± 33		
o-xylène	1,03E-4 ± 9,40E-5	1,2 ± 0,2	-34 ± 69		
1,2,4-triméthylbenzène	3,17E-4 ± 5,07E-4	1,2 ± 0,9	-41 ± 204		
Ensemble	e des mesures - droites d'étaloi	nnage forcées par zéro (1 - 7900) μg/m²/h)		
Toluène	1,29E-4 ± 2,31E-5	0,3 ± 0,2	N/A		
Éthylbenzène	3,47E-4 ± 1,16E-4	0,9 ± 0,1	N/A		
m-xylène		0.0 + 0.1	21/2		
p-xylène	1,42E-4 ± 5,56E-5	0,8 ± 0,1	N/A		
o-xylène	1,30E-4 ± 1,04E-4	1,2 ± 0,2	N/A		
1,2,4-triméthylbenzène	3,79E-4 ± 4,45E-4	1,1 ± 0,6	N/A		

Tableau IV-9 : Paramètres des régressions polynomiales d'ordre 2 des étalonnages du PFS-Carboraph 4 radial



Figure IV-14 : Courbes d'étalonnage du PFS radial pour l'éthylbenzène et les xylènes. Les courbes de gauche et du centre présentent respectivement une régression linéaire toutes les mesures effectués pour l'étalonnage et un agrandissement de la gamme 0 - 400 µg/m²/h et les courbes de droites une régression polynomiale d'ordre 2. Les mesures individuelles pour chaque PFS sont représentées en bleu et la moyenne d'une série est représentée en rouge. Les régressions linéaires ont été effectuées sur les moyennes des mesures.



Figure IV-15 : Courbes d'étalonnage du PFS radial pour le 1,2,4-triméthylbenzène, le toluène, le benzène et le styrène. Les courbes de gauche et du centre présentent respectivement une régression linéaire toutes les mesures effectués pour l'étalonnage et un agrandissement de la gamme 0 - 400 µg/m²/h et les courbes de droites une régression polynomiale d'ordre 2. Les mesures individuelles pour chaque PFS sont représentées en bleu et la moyenne d'une série est représentée en rouge. Les régressions linéaires ont été effectuées sur les moyennes des mesures.



Figure IV-16 : Écarts types des résidus pour les PFS axial et radial

II-2-2-Limites de détection

Les limites de détection ont été estimées à partir de 3 séries de 5, 6 et 7 blancs exposés sur une plaque de pyrex non émissive dans la chambre d'essai d'émission en l'absence de matériaux émetteurs. Sept valeurs aberrantes ont été écartées sur les 54 mesures, ce qui réduit le nombre de mesures à 17 pour le benzène, les m,p-xylènes et le styrène et à 16 pour l'o-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène.

Les masses prélevées pour chaque composé sont données dans le tableau IV-10 sous la forme d'une moyenne et d'un écart type à 1 σ , et sont présentées sur la figure IV-17 avec les limites de détection calculées à 3 σ . Ces masses sont inférieures à 5 ng/h, ce qui est équivalent à des émissions de l'ordre de 11 µg/m²/h pour le benzène, 16 µg/m²/h pour le toluène, 5 µg/m²/h pour l'éthylbenzène, 6 µg/m²/h pour les m,p-xylènes, 3 µg/m²/h pour le styrène, 4 µg/m²/h pour l'o-xylène et 3 µg/m²/h pour le 1,2,4-triméthylbenzène.

Les limites de détection calculées sont proches de celles obtenues pour le PFS axial malgré des coefficients de réponse supérieurs pour le PFS radial. En effet, le gain en sensibilité est compensé par des valeurs de blancs environ 10 fois supérieures à celles du PFS axial (Figure IV-11).

Les limites de détection obtenues pour le PFS radial, inférieures à 2 μ g/m²/h pour l'éthylbenzène, les xylènes, le styrène et le 1,2,4-triméthylbenzène sont adaptées à la recherche de sources d'émission en air intérieur. Les limites de détection observées pour le toluène (5,6 μ g/m²/h) et le benzène (7,9 μ g/m²/h) sont plus élevées mais sont encore suffisamment basses pour l'identification de matériaux émetteurs pouvant impacter la qualité de l'air intérieur.



Figure IV-17 : Masses de COV aromatiques divisées par la durée d'exposition obtenues sur les blancs du PFS radial

COV	Moyenne \pm écart type (1 σ) des m/t (ng/h)	Limite de détection (3σ) $(\mu g/m^2/h)$
Benzène	$2,6 \pm 1,2$	7,9
Toluène	$0,9 \pm 0,6$	5,6
Éthylbenzène	$1,7 \pm 0,6$	2,0
m,p-xylènes	$3,2 \pm 0,4$	1,5
Styrène	$0,4 \pm 0,2$	0,3
o-xylène	$2,7 \pm 0,2$	0,6
1,2,4-triméthylbenzène	$1,5 \pm 1,0$	2,9

Tableau IV-10 : Moyennes ± écarts types et limites de détection obtenus pour le PFS-Carbograph 4 radial (calculées à partir des étalonnages réalisés sur la gamme 0-7900 µg/m²/h)

II-2-3-Évaluation de l'étanchéité du PFS

Des tests ont été réalisés afin d'évaluer l'étanchéité du PFS radial à partir des masses de COV collectées sur les blancs. 14 blancs ont été réalisés dans la chambre d'essai d'émission en présence du matériau présentant des émissions dans la gamme 1 - 7400 $\mu g/m^2/h$. La figure IV-18 présente les masses collectées par heure en fonction de la concentration en COV dans la chambre.

La corrélation constatée sur les trois autres types de PFS est également présente dans ce cas, indiquant le même défaut d'étanchéité. En utilisant les courbe d'étalonnage présentée sur les figures IV-14 et IV-15 afin de convertir m/t en taux d'émission, nous obtenons une valeur de contamination de 1 - 4 $\mu g/m^2/h$ pour une concentration dans la chambre de 50 $\mu g/m^3$, 2 - 10 $\mu g/m^2/h$ pour une concentrations de 150 $\mu g/m^3$ et 4 - 20 $\mu g/m^2/h$ pour une concentration de 300 $\mu g/m^3$. L'impact de ce problème d'étanchéité sera également minimisé lors de mesures *in-situ* avec ce PFS car (i) l'air pénétrant à l'intérieur du PFS provient principalement de la surface échantillonnée, (ii) les concentrations ambiantes en COV excédent rarement 100 $\mu g/m^3$ et (iii) la mesure de blanc est retranchée des mesures sur les matériaux.



Figure IV-18 : Corrélation entre m/t et la concentration en COV mesurée dans la chambre d'essai d'émission pour les blancs du PFS radial

II-3-Interprétation des coefficients d'étalonnage des PFS axial et radial

Les coefficients de réponse des 2 types de PFS sont regroupés dans le tableau IV-11 et sont comparés sur la figure IV-19. Les incertitudes reportées représentent les erreurs (2σ) associées aux régressions linéaires et polynomiales. Ces résultats montrent que les coefficients de réponse du PFS radial sont en moyenne 6,2 fois supérieurs à ceux du PFS axial, ce qui est en partie dû aux différentes surfaces d'adsorbant exposées à l'intérieur des PFS. Cependant, la surface d'adsorbant exposée pour le PFS radial est environ 28 fois supérieure à celle du PFS axial et un gain en sensibilité similaire est attendu. La valeur de 6,2 déterminée expérimentalement suggère un gradient de concentration plus faible à l'intérieur du PFS radial par rapport au PFS axial pour une hauteur de prélèvement similaire de 1,8 - 2 cm. En effet, la surface d'adsorbant exposée, contrairement au PFS axial où les surfaces d'échantillonnage et de piégeage sont égales.

COV	PFS axial (m/t= bx)	PFS radial (m/t= ax ² + bx)		
COV	b	а	b	
Benzène	N/A	N/A	0,457 ± 0,128	
Toluène	N/A	1,29E-4 ± 2,31E-5	0,32 ± 0,15	
Éthylbenzène	0,095 ± 0,013	3,47E-4 ± 1,16E-4	0,93 ± 0,13	
m,p-xylènes	0,082 ± 0,012	1,42E-4 ± 5,56E-5	0,83 ± 0,15	
Styrène	N/A	N/A	1,642 ± 0,219	
o-xylène	0,189 ± 0,040	1,30E-4 ± 1,04E-4	1,16 ± 0,24	
1,2,4-	0.242 ± 0.055		1.07 ± 0.62	
triméthylbenzène	0,242 ± 0,055	5,75Ľ-4 ± 4,45Ľ-4	1,07 ± 0,03	

Tableau IV-11 : Coefficients des courbes d'étalonnage des PFS axial et radial



Figure IV-19 : Comparaison des coefficients de réponse des PFS-Carbograph 4 axial et radial. Les barres d'erreur représentent les incertitudes (2σ) associées aux régressions linéaires et polynomiales.

La figure IV-20 montre l'évolution des coefficients de réponse des 2 PFS avec certaines propriétés physicochimiques des COV ciblés (température d'ébullition à pression atmosphérique et coefficient de diffusion). Les coefficients de réponse du préleveur axial ont été multipliés par 6 afin d'être directement comparés à ceux du préleveur radial sur cette figure. Une augmentation significative des coefficients de réponse semble être corrélée avec la température d'ébullition et anticorrélée avec le coefficient de diffusion dans l'air. Cette observation n'est pas cohérente avec la théorie (Équation II-19) qui montre que le coefficient de réponse est corrélé au coefficient de diffusion. Nous n'avons pas d'explication pertinente sur ce désaccord et une étude plus approfondie est nécessaire afin d'éclaircir ce point.



Figure IV-20 : Corrélation des coefficients de réponse des PFS-Carbograph 4 avec la température d'ébullition (gauche) et le coefficient de diffusion dans l'air (droite)

II-4-Conclusions

Deux préleveurs de type PFS, à géométrie axiale et radiale, ont été étalonnés pour la mesure des émissions en benzène, toluène, éthylbenzène, m,p-xylènes, o-xylène, styrène et 1,2,4-triméthylbenzène des matériaux de construction et d'ameublement.

Les limites de détection observées sont de l'ordre de quelques $\mu g/m^2/h$ et devraient permettre des diagnostics de sources d'émission en composés aromatiques dans les environnements intérieurs. Cependant, la faible surface d'échantillonnage du PFS axial peut s'avérer être un inconvénient majeur si les émissions des matériaux présentent des émissions hétérogènes. Il apparaît donc judicieux de recommander l'utilisation du PFS radial.

Plusieurs points importants restent à documenter afin de finaliser la qualification de ces deux préleveurs, notamment la répétabilité des mesures et l'influence de la température, de la durée d'exposition et de la durée de conservation des échantillons sur la mesure.

La réémission des COV par le film polymère utilisé (polyméthylpentène) mérite également d'être étudiée plus en détails, notamment les conditions de dopage pouvant influencer le taux d'émission initial et la décroissance temporelle des émissions. L'utilisation de matériaux polymères présentant une meilleure rétention des COV permettrait de travailler avec des COV plus volatils, comme le formaldéhyde ou l'acétaldéhyde, et de faciliter l'étalonnage des dispositifs existants ou à venir pour ces composés.

III Déploiement sur site du PFS-Carbograph 4 radial

III-1-Description du site

Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'entreprise de construction Norpac, suite aux diagnostics de sources d'émission réalisés dans des appartements neufs pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (Chapitre 3, section II). Cette étude exploratoire a été menée au sein d'un appartement neuf, non meublé, localisé dans la zone urbaine de Lille, Nord-Pasde-Calais. L'étude a été réalisée avant la livraison du logement au client lorsque le chantier de construction était toujours en activité.

Une quinzaine de sources d'émission potentielles a été identifiée pour 8 PFS disponibles. Le faible nombre de PFS n'a donc pas permis un échantillonnage exhaustif de l'ensemble des surfaces. Pour la même raison, il n'a pas été possible de multiplier les mesures sur une même surface afin d'évaluer l'homogénéité des émissions.

En parallèle aux mesures des émissions, les concentrations en hydrocarbures aromatiques ont été mesurées à l'intérieur et à l'extérieur du logement, ainsi que la température, l'humidité relative et le taux de renouvellement de l'air. La méthodologie employée a été décrite précédemment dans le chapitre 3, section II. III-2-Mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvellement de l'air et des concentrations en hydrocarbures aromatiques

Les mesures de température, d'humidité relative, de taux de renouvellement de l'air et de concentration sont présentées dans le tableau IV-12. L'humidité relative et la température sont similaires aux valeurs précédemment observées dans ce type d'environnement (Chapitre 3, section II-2), avec une humidité relative moyenne de 67,4 % et une température de 24,8°C. Le taux de renouvellement de l'air de 0,70 h⁻¹ est également similaire aux valeurs précédemment observées (0,37 - 1,02 h⁻¹).

Les concentrations intérieures en composés aromatiques $(1 - 28 \ \mu g/m^3)$ sont plus élevées que les concentrations extérieures $(0,3 - 2 \ \mu g/m^3)$, avec des rapports I/E dans la gamme 2 - 40. Ces résultats indiquent la présence de sources d'émission intérieures pour l'ensemble de ces COV. Cependant, la concentration en benzène reste inférieure à la valeur de régulation de 5 $\mu g/m^3$ en vigueur pour les ERP accueillant des personnes sensibles (Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011). Les concentrations des autres composés aromatiques ne sont pas soumises à la réglementation.

cov	Température moyenne (°C)	Humidité relative moyenne (%)	Taux de renouvellement de l'air (h ⁻¹)	Concentration intérieure (µg/m ³)	Concentration extérieure (µg/m ³)	Rapport I/E
Benzène				1,2	0,5	2,4
Toluène			0,70	3,7	1,7	2,2
Éthylbenzène		67,4		13,7	0,6	22,8
m,p-xylènes	24.0			28,1	1,1	25,5
Styrène	24,8			12,1	0,3	40,3
o-xylène				9,2	0,5	18,4
1,2,4-triméthylbenzène				3,7	0,3	12,3
COVT*				459,3	15,5	29,6

 Tableau IV-12 : Température, humidité relative, taux de renouvellement de l'air et concentrations en hydrocarbures mesurés dans le logement neuf

Les COVT représentent l'ensemble des composés organiques volatils désorbés thermiquement, élués sur une colonne non polaire en chromatographie gazeuse, et dont les pics sont situés entre ceux du n-hexane ($n-C_6$) et du n-hexadécane ($n-C_{16}$) sur le chromatogramme. Les COVT sont quantifiés en équivalents toluène.

III-3-Mesures des taux d'émission en hydrocarbures aromatiques

Les émissions mesurées avec le PFS radial, les surfaces couvertes par chaque matériau, l'émission totale de chaque matériau (taux d'émission \times surface) et leur contribution à l'émission totale en COV aromatiques et en COVT sont présentées dans le tableau IV-13. Comme indiqué dans le chapitre 1, les COVT représentent la somme des COV élués entre le n-hexane (n-C₆) et le n-hexadécane (n-C₁₆) sur le chromatogramme et quantifiés en équivalents toluène. L'émission en COVT est calculée à partir de la masse totale de COV prélevée (C₆ - C₁₆) et du coefficient de réponse pour le toluène. Il est important de noter que le toluène est caractérisé par le coefficient de réponse le plus faible parmi les hydrocarbures aromatiques étudiés. L'émission en COVT mesurée représente donc une limite haute de l'émission réelle. A titre d'exemples, les chromatogrammes FID du sol et d'un mur en béton sont présentés sur la figure IV-21, avec respectivement 93 et 112 pics sur ces chromatogrammes.

Les émissions en benzène ne sont pas reportées dans le tableau IV-13 car elles sont systématiquement inférieures à la LD de 7,9 μ g/m²/h pour l'ensemble des surfaces échantillonnées. La LD pour le benzène étant plus élevée que pour les autres composés, il est possible que des matériaux émetteurs soient présents sur site et ne soient pas identifiés par le PFS. Cependant, les concentrations mesurées dans l'air intérieur et extérieur (1,2 μ g/m³ et 0,5 μ g/m³) montrent qu'il n'y a pas d'émetteurs importants de benzène, et que les sources intérieures contribuent à environ 60 % du niveau en benzène mesuré, 40 % étant attribué aux émissions en air extérieur.

Seules deux surfaces présentent des émissions mesurables en 1,2,4-triméthylbenzène (inférieures à 7 μ g/m²/h), suggérant que ce composé est peu émis par les matériaux de construction utilisés dans ce logement. La concentration intérieure de 3,7 μ g/m³ est faible et semble confirmer l'absence de sources d'émission importantes.

La plupart des matériaux sont émetteurs pour les autres hydrocarbures aromatiques, avec des émissions se répartissant dans la gamme 4 - 142 μ g/m²/h, supérieur à ce qui a été mesuré pour les matériaux testés en laboratoire, soit à cause des enduits, produits non testés en laboratoire car leurs émissions décroissent trop rapidement pour un étalonnage, soit de la superposition de plusieurs matériaux, par exemple un mur enduit contenant un isolant. Les principaux contributeurs aux émissions en composés aromatiques sont la cloison, les murs et le plafond en béton. Chacune de ces surfaces contribue significativement à l'émission totale et il n'y a pas d'émetteur unique. Les émissions élevées observées pour le béton, matériau généralement non émetteur, suggèrent que celles-ci sont générées par l'enduit peint recouvrant les différentes surfaces. Les émissions de ce type d'enduits décroissent généralement rapidement.

Ces résultats peuvent être comparés à ceux de Shinohara et *al.* (2009) obtenus au sein d'un studio tokyoïte (Tableau IV-14). Les émissions en benzène et styrène n'ont pas été mesurées par Shinohara et *al.* Les émissions mesurées en toluène, éthylbenzène, xylènes et 1,2,4-triméthylbénzène sont dans la gamme 0,7 - 80 μ g/m²/h, ces émissions sont légèrement inférieures aux émissions mesurées durant cette étude (4 - 142 μ g/m²/h). Les différences peuvent s'expliquer par le type de matériaux employés dans la construction et la différence d'âge des bâtiments, celui de Norpac ayant été construit récemment et celui échantillonné par Shinohara datant de 9 ans.

Les concentrations mesurées et les émissions totales calculées pour les différents hydrocarbures aromatiques sont présentées dans le tableau IV-15 et sur la figure IV-22. La figure IV-22 montre qu'il existe une relation de proportionnalité entre émissions totales mesurées et concentrations pour l'ensemble des composés, à l'exception du toluène et du styrène. A part un problème lors de la mesure de la concentration pour ces deux COV, nous n'avons pas identifié de raisons permettant d'expliquer ce désaccord. Il est intéressant de

noter que des mesures de COV réalisées au sein de logements similaires lors de précédentes études ont montré des concentrations en toluène dans la gamme 20 - 25 μ g/m²/h, proches des concentrations en éthylbenzène et en xylènes, ce qui serait plus cohérent avec les émissions mesurées dans ce logement.



Figure IV-21 : Chromatogrammes obtenus pour les PFS radiaux lors d'une exposition sur le sol (graphique du haut) et un mur en béton enduit (graphique du bas)

Tableau IV-13 : Émission en composés aromatiques, surfaces métrées, émission totale de chaque matériau (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque matériau à l'émission totale

cov	Matériau	Taux d'émission (µg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totale (µg/h)	Contribution (%)
	Mur béton autre logement	141,9	8,7	1239,1	37,5
	Cloison	85,2	14,2	1210,8	36,6
Toluàno	Plafond	44,8	11,5	515,5	15,6
Toluelle	Mur béton extérieur	55,9	5,0	281,5	8,5
	Porte	37,3	1,6	60,1	1,8
	Sol	< LD	11,5	N/A	N/A
	Cloison	23,2	14,2	329,7	29,7
	Plafond	21,5	11,5	247,4	22,3
Éthulhanzàna	Mur béton autre logement	25,9	8,7	226,2	20,3
Ethylbenzene	Mur béton extérieur	42,8	5,0	215,5	19,4
	Porte	28,9	1,6	46,6	4,2
	Sol	4,0	11,5	46,0	4,1
	Cloison	66,6	14,2	946,5	30,5
	Mur béton autre logement	83,2	8,7	726,5	23,4
m n vulànce	Plafond	62,6	11,5	720,3	23,2
in,p-xylenes	Mur béton extérieur	93,7	5,0	471,8	15,2
	Porte	78,2	1,6	126,0	4,1
	Sol	10,0	11,5	115,1	3,7
	Mur béton extérieur	51,2	5,0	257,6	33,0
	Cloison	12,6	14,2	178,7	22,9
Sturàna	Plafond	13,9	11,5	159,4	20,4
Styrene	Mur béton autre logement	14,0	8,7	122,0	15,6
	Sol	4,9	11,5	55,9	7,2
	Porte	4,1	1,6	6,6	0,8
	Cloison	13,7	14,2	194,7	28,9
	Plafond	13,2	11,5	151,9	22,5
o vulòno	Mur béton autre logement	15,7	8,7	137,1	20,3
0-xyielle	Mur béton extérieur	17,1	5,0	86,1	12,8
	Sol	6,5	11,5	75,1	11,1
	Porte	18,4	1,6	29,7	4,4
	Cloison	4,1	14,2	58,2	62,5
	Mur béton extérieur	6,9	5,0	34,9	37,5
1,2,4-	Mur béton autre logement	< LD	8,7	N/A	N/A
triméthylbenzène	Plafond	< LD	11,5	N/A	N/A
	Porte	< LD	1,6	N/A	N/A
	Sol	< LD	11,5	N/A	N/A
	Sol	1359,4	11,5	15642,6	26,1
	Cloison	963,6	14,2	13694,2	22,8
COVT	Plafond	1012,8	11,5	11654,3	19,4
0001	Mur béton autre logement	1255,3	8,7	10961,3	18,3
	Mur béton extérieur	1318,1	5,0	6637,4	11,1
	Porte	836,0	1,6	1347,3	2,2

Les émissions en benzènes sont inférieures à la LD (7,9 μ g/m²/h).

La LD du préleveur pour le 1,2,4-triméthylbenzène est égale à 2,9 μ g/m²/h.

Les COVT sont quantifiés en équivalent toluène.

	Plafond (µg/m²/h)	Porte (µg/m²/h)	Sol $(\mu g/m^2/h)$	Mur (µg/m²/h)
Toluène	80,0	45,1	9,1	20,5
Éthylbenzène	2,1	6,6	1,6	3,3
m,p-xylènes	1,8	5,5	1,3	2,6
o-xylène	1,2	4,1	0,8	1,9
1,2,4- Triméthylbenzène	1,0	3,1	0,7	1,8

Tableau IV-14 : Taux d'émission reportés par Shinohara et al. (2009) dans un studio tokyoïte

Tableau IV-15 : Concentrations intérieures et émissions totales mesurées en composés aromatiques dans le logement de Lille

cov	Concentration intérieure (µg/m ³)	Émission totale de tous les matériaux prélevés (μg/h)
Benzène	1,2	N/A
Toluène	3,7	3307,0
Éthylbenzène	13,7	1111,4
m-p-xylènes	42,3	3106,3
Styrène	24,2	780,3
o-xylène	9,2	674,5
1,2,4-triméthylbenzène	3,7	93,1
СОУТ	459,3	59937,1



Figure IV-22 : Corrélation entre l'émission totale et la concentration des composés aromatiques. Le graphique du bas ne prend pas en compte les COVT. Le coefficient de détermination serait égal à 0,991 si les résultats pour le toluène et le styrène n'étaient pas inclus.

III-4-Comparaison des émissions totales mesurées et calculées

Les émissions totales mesurées avec le PFS-Carbograph 4 et calculées avec l'équation III-4 sont indiquées dans le tableau IV-16 pour chaque composé. A notre connaissance, aucune valeur n'a été publiée dans la littérature pour la vitesse d'élimination de ces composés en air intérieur. La valeur de la constante de d'élimination a donc été ajustée à zéro dans le modèle.

La figure IV-23 montre la corrélation qui existe entre émissions mesurées et calculées. Les résultats obtenus sont similaires à ceux observés pour l'acétaldéhyde lors du déploiement du PFS-DNPH. L'émission totale mesurée avec le PFS-Carbograph 4 est supérieure d'un facteur 1,7 à 4,5 à la valeur obtenue avec l'équation III-4, quel que soit le COV considéré, à l'exception du toluène. Il est intéressant de constater que l'introduction d'une valeur non nulle de la constante d'élimination dans le modèle conduirait à un meilleur accord entre émissions mesurées et calculées. Ces résultats soulignent la nécessité de déterminer les constantes de disparition des composés aromatiques en air intérieur.

Tableau IV-16 : Émissions totales mesurées avec le PFS-Carbograph 4, calculées avec l'équation III-4

соч	Émission totale calculée à partir du PFS-Carbograph 4 (μg/h)	Émission totale calculée à partir de l'équation III- 4 (μg/h)	Différence relative entre l'émission totale calculée avec le PFS-DNPH et l'équation III-4
Toluène	3307	37,3	98,9 %
Éthylbenzène	1111,4	249,4	77,6 %
m-p,xylènes	3106,2	778,0	75,0 %
Styrène	780,2	457,0	41,4 %
o-xylène	674,6	165,8	75,4 %



Figure IV-23 : Diagramme de dispersion des émissions totales des composés aromatiques

IV Conclusion

Deux PFS, à géométrie axiale et radiale, ont été conçus et étalonnés pour la mesure des émissions en composés aromatiques des matériaux de construction et d'ameublement. L'étalonnage de ces PFS a requis le dopage de films polymères afin d'obtenir des surfaces émettrices en composés aromatiques, les émissions des matériaux vendus dans le commerce étant trop faibles. Les expériences menées ont permis la construction de courbes d'étalonnage mais ont aussi montré que les matériaux dopés présentaient une décroissance rapide des émissions qu'il serait intéressant d'étudier plus en détail. En effet, le développement de matériaux dopés présentant des émissions stables permettrait à terme d'étalonner facilement les PFS, mais aussi de tester et de comparer les chambres d'essai d'émission et les cellules FLEC entre différents laboratoires.

Les limites de détection de quelques $\mu g/m^2/h$ obtenues pour les hydrocarbures aromatiques ciblés sont suffisamment basses pour un diagnostic de sources d'émission en air intérieur, à l'exception du benzène dont la LD est d'environ 8 $\mu g/m^2/h$. Il est intéressant de noter que les PFS axial et radial présentent des limites de détection similaires. Cependant, la géométrie radiale est préférée à la géométrie axiale car la surface de prélèvement plus grande permet de minimiser l'impact d'émissions inhomogènes des surfaces échantillonnées sur la mesure.

Le PFS radial a été déployé dans un logement neuf dans le cadre d'une collaboration avec l'entreprise Norpac. A l'exception du benzène, les matériaux utilisés dans la construction des grandes surfaces (cloison, murs, plafond) émettent des composés aromatiques dans la gamme $4 - 142 \ \mu g/m^2/h$. Chacune de ces surfaces contribue significativement à l'émission totale, suggérant que l'enduit peint utilisé sur chaque surface pourrait être la cause de ces émissions. Utiliser ce préleveur dans plusieurs autres bâtiments et en déployant un nombre plus important de préleveurs permettrait de confirmer ou d'infirmer les premiers résultats obtenus.

Les résultats montrent que l'émission totale calculée par le modèle d'équilibre des masses est en désaccord avec les émissions mesurées. Les principaux obstacles à l'utilisation du modèle sont le manque de données concernant les constantes d'élimination k. Lorsque des valeurs de k seront disponibles pour les composés aromatiques, il sera alors possible d'évaluer la représentativité des taux d'émission mesurés avec les PFS-Carbograph 4.

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail a été de développer de nouveaux outils pour la mesure des émissions en COV des matériaux de construction et d'ameublement, d'utiliser ces outils dans différentes typologies de bâtiments afin d'évaluer leur potentiel et de tester une procédure d'analyse des données d'émission permettant d'estimer l'impact des matériaux de construction sur la qualité de l'air intérieur.

Un préleveur passif précédemment développé pour la mesure des émissions en formaldéhyde (PFS-DNPH), utilisant la 2,4-DNPH comme substrat de piégeage, a été caractérisé et étalonné pour la mesure des émissions en acétaldéhyde. Un second préleveur (PFS-Fluoral-P), basé sur l'utilisation d'un monolithe poreux contenant du fluoral-P, a été également étalonné pour le formaldéhyde en partenariat avec la société Ethera. Ce préleveur présente l'avantage de ne pas nécessiter une analyse du substrat de piégeage en laboratoire suite à l'échantillonnage et permet d'obtenir des données d'émission en quasi-temps réel.

Des droites d'étalonnage ont été réalisées pour les deux aldéhydes ciblés. Ces droites mettent en relation la réponse des préleveurs et les taux d'émission mesurés sur différents matériaux par la méthode normalisée de la chambre d'essai d'émission. Les limites de détection déterminées sont suffisamment basses pour une utilisation dans les environnements intérieurs (1,2 μ g/m²/h pour le formaldéhyde et 4,6 μ g/m²/h pour l'acétaldéhyde pour le PFS-DNPH ; 1,6 μ g/m²/h pour le formaldéhyde pour le PFS-Fluoral-P).

Un troisième préleveur (PFS-Carbograph 4) a également été développé et étalonné pour la mesure des émissions en benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes, styrènes et 1,2,4-triméthylbenzène en utilisant du carbograph 4 comme substrat de piégeage. La caractérisation de ce préleveur a nécessité le dopage de films polymères avec les COV ciblés afin d'obtenir des surfaces suffisamment émettrices pour les expériences d'étalonnage. Les limites de détection obtenues pour les hydrocarbures aromatiques ciblés, inférieures à 6 μ g/m²/h à l'exception du benzène (8 μ g/m²/h), sont suffisamment basses pour le diagnostic de sources d'émission en air intérieur. Plusieurs caractéristiques importantes restent cependant à documenter, telles que la répétabilité des mesures et l'influence de la température, de l'humidité, de la durée d'exposition et de la durée de conservation des échantillons sur la mesure. L'influence des conditions de dopage du matériau polymère sur le taux d'émission initial et la décroissance temporelle des émissions devrait également être étudiée.

Plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées dans des conditions réelles avec ces trois préleveurs. Les environnements intérieurs étudiés sont composés de 13 appartements neufs (campagne de mesures en collaboration avec l'entreprise Norpac) et 8 établissements scolaires (diagnostic de sources d'émission faisant suite à la campagne école de l'OQAI). Le PFS-DNPH a été déployé dans 12 appartements et l'ensemble des établissements scolaires, le PFS-Fluoral-P dans 4 écoles primaires et le PFS-Carbograph 4 dans un appartement. En parallèle aux mesures de taux d'émission, les paramètres de température et d'humidité relative, le taux de renouvellement de l'air et les concentrations en COV ont été mesurés afin

de comparer les émissions mesurées avec l'émission totale déduite des concentrations observées.

Pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, les différents appartements échantillonnés sont similaires en termes de taux d'émission (LD - 10 μ g/m²/h) et de concentrations (3,0 - 14,2 μ g/m³), à l'exception de quelques matériaux plus émissifs. Aucune source prépondérante n'a été identifiée montrant que la contribution de chaque matériau à la dégradation de la QAI est similaire pour ces deux aldéhydes.

L'étude réalisée dans les établissements scolaires, où des concentrations élevées en formaldéhyde ont été observées lors de la campagne école (42,6 - 59,4 μ g/m³), montre que la gamme d'émissions mesurées en formaldéhyde s'étend de la LD à 252 μ g/m²/h, avec au moins un émetteur majoritaire dans chaque école. Au contraire, les émissions en acétaldéhyde sont plus faibles (< 16,7 μ g/m²/h) et moins de 30 % des matériaux ont un taux d'émission supérieur à la LD, ce qui est cohérent avec des concentrations mesurées en acétaldéhyde plus faibles (8 - 15 μ g/m³). Les principaux émetteurs en formaldéhyde et acétaldéhyde sont les matériaux qui couvrent de grandes surfaces, telles que le plafond ou les murs, avec une contribution minimale de 24 % à l'émission totale pour le principal émetteur.

Les conséquences de deux scénarios de réductions des émissions ont également été modélisées. Dans le premier scénario, le taux de renouvellement de l'air est augmenté à 1 h⁻¹, dans le second scénario, le matériau le plus émetteur est remplacé par un matériau de catégorie A+ selon l'étiquetage obligatoire s'il s'agit d'un matériau de construction, ou est retiré s'il s'agit d'un matériau d'aménagement ou de décoration. L'augmentation du taux de renouvellement de l'air semble être une solution à privilégier car elle permet la réduction de la concentration de tous les polluants présents dans les environnements intérieurs simultanément. Faire une nouvelle campagne de mesures au sein des écoles après application d'un scénario de réduction permettrait aussi de comparer les réductions de concentrations théoriques obtenues avec le modèle aux réductions de concentrations mesurés sur sites.

Lors de l'étude de diagnostic de sources d'émission dans les écoles, une comparaison du PFS-Fluoral-P et du PFS-DNPH a été réalisée dans quatre établissements scolaires. Malgré des écarts supérieurs à la précision (2σ) déterminée en laboratoire dans 26 % des cas, les résultats de cette comparaison montrent une bonne corrélation des mesures et conduisent à une hiérarchisation similaire des principales sources d'émission.

Pour les hydrocarbures aromatiques, le déploiement du PFS-Carbograph 4 dans un logement neuf montre que les matériaux sont émetteurs dans une gamme de 4 à 142 μ g/m²/h, à l'exception du benzène où les matériaux échantillonnés ont un taux d'émission inférieur à la LD (8 μ g/m²/h). Les matériaux contribuant le plus à l'émission totale pour 5 des 7 COV sont une cloison (entre pièces), les murs en béton et le plafond. Chacune de ces surfaces contribue significativement à l'émission totale, suggérant qu'un matériau commun comme un enduit pourrait être la cause de ces émissions. Il serait intéressant d'utiliser ce préleveur dans plusieurs autres bâtiments et en disposant d'un nombre plus important de préleveurs, afin de confirmer les résultats obtenus et les performances du PFS-Carbograph 4.

Comme indiqué plus haut, un modèle d'équilibre des masses a permis d'estimer l'efficacité de stratégies de réduction des concentrations en formaldéhyde dans des établissements scolaires. Il est tentant d'utiliser ce modèle afin de calculer les concentrations attendues en COV à partir des émissions mesurées. Cependant, comme cela a été montré dans ce manuscrit, les mesures PFS représentent les émissions d'un matériau qui seraient obtenues dans les conditions d'utilisation normalisées de la chambre d'essai d'émission et peuvent donc s'écarter significativement des émissions réelles à l'intérieur d'un bâtiment. Il est intéressant de noter que l'équation II-14 suggère qu'il est possible d'obtenir le taux d'émission réel à l'intérieur d'une pièce (T) à partir de la mesure (m/t) en connaissant l'épaisseur de la couche limite de diffusion (L) développée sur le matériau échantillonné. Il semble donc utile d'investiguer ce point plus en avant afin de déterminer s'il est possible de calculer le taux d'émission réel d'une surface à partir d'une mesure PFS.

La concentration d'un COV en air intérieur dépend d'un équilibre subtil entre ses vitesses d'apparition et de disparition en phase gazeuse. Indépendamment d'une représentation correcte des phénomènes d'émission, il est aussi nécessaire de caractériser les phénomènes de disparition des COV à l'intérieur des environnements intérieurs. La prédiction des concentrations intérieures en COV nécessite donc des recherches complémentaires sur les processus de disparition des COV (adsorption, absorption, chimie de dégradation) et la détermination de constantes d'élimination des COV.

Références bibliographiques

- Alvarez E.G., Amedro D., Afif C., Gligorovski S., Schoemaecker C., Fittschen C., Doussin J.F. and Wortham H.. 2013. "Unexpectedly High Indoor Hydroxyl Radical Concentrations Associated with Nitrous Acid." *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110 (33): 13229–30. doi:10.1073/iti3313110.
- An J.Y., Kim S., Kim H.J. and Seo J.. 2010. "Emission Behavior of Formaldehyde and TVOC from Engineered Flooring in under Heating and Air Circulation Systems." *Building and Environment* 45 (8): 1826–33. doi:10.1016/j.buildenv.2010.02.012.
- ANSES, CSTB and OQAI, 2014, "Étude exploratoire du coût socio-économique des polluants de l'air intérieur"
- Arrêté du 19 avril 2011 relatif à l'étiquetage des produits de construction ou de revêtement de mur ou de sol et des peintures et vernis sur leurs émissions de polluants volatils, Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011 page 8284 texte n°15
- Arif A.A. and Shah S.M.. 2007. "Association between Personal Exposure to Volatile Organic Compounds and Asthma among US Adult Population." *International Archives of Occupational and Environmental Health* 80 (8): 711–19. doi:10.1007/s00420-007-0183-2.
- ASPA. 2011. "Campagne de mesures de la qualité de l'air intérieur dans les locaux de l'école de Zimmersheim."
- ASPA. 2012. "Rapport relatif à la campagne de mesures d'identification des sources d'émissions dans les locaux de l'école maternelle de Donnenheim."
- ASTM D 5466. 2001. Standard Test Method for Determination of Volatile Organic Chemicals in Atmospheres (Canister Sampling Methodology).
- ASTM E 741-00. 2006. Standard Test Method for Determining Air Change in a Single Zone by Means of Tracer Gas Dilution.
- Badol C.. 2005. "Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources". Université Lille1 Sciences et Technologies.
- Baez A., Padilla H., Garcia R., Torres M., Rosas I. and Belmont R.. 2003. "Carbonyl Levels in Indoor and Outdoor Air in Mexico City and Xalapa, Mexico." *The Science of The Total Environment* 302 (1-3): 211–26. doi:10.1016/S0048-9697(02)00344-3.
- Bagda E.. 1996. Emissionen aus Beschichtungsstoffen Stand der Technik, Analyse der Emissionen und deren Einfluss auf die Innenraumluft; mit 43 Tabellen und 139 Literaturstellen. Renningen-Malmsheim: expert-Verl.

- Barnig C., Kopferschmitt M.C. and de Blay F.. 2007. "Syndrome D'hypersensibilité Chimique Multiple : Physiopathologie et Clinique." *Revue Française d'Allergologie et d'Immunologie Clinique* 47 (3): 250–52. doi:10.1016/j.allerg.2007.01.019.
- Baughman A. and Arens E. 1996. "Indoor Humidity and Human Health--Part I: Literature Review of Health Effects of Humidity-Influenced Indoor Pollutants." ASHRAE Transactions 102 (1): 193–211.
- Billionnet C., Gay E., Kirchner S., Leynaert B. and Annesi-Maesano I.. 2011. "Quantitative Assessments of Indoor Air Pollution and Respiratory Health in a Population-Based Sample of French Dwellings." *Environmental Research* 111 (3): 425–34. doi:10.1016/j.envres.2011.02.008.
- Blondeau P.. 2008. "HDR : Caractérisation et modélisation des transports de polluants dans les environnements intérieurs."
- Blondel A.. 2010. "Identification des sources intérieures de composés organiques volatils et estimation de leur contribution aux teneurs observées dans des logements français". Thèse de l'Université de Lille.
- Blondel A. and Plaisance H.. 2010. "Validation of a Passive Flux Sampler for on-Site Measurement of Formaldehyde Emission Rates from Building and Furnishing Materials." *Analytical Methods* 2 (12): 2032. doi:10.1039/c0ay00416b.
- Blondel A. and Plaisance H.. 2011. "Screening of Formaldehyde Indoor Sources and Quantification of Their Emission Using a Passive Sampler." *Building and Environment* 46 (6): 1284–91. doi:10.1016/j.buildenv.2010.12.011.
- Brown R.H., Charlton J. and Saunders K.J.. 1981. "The Development of an Improved Diffusive Sampler." *American Industrial Hygiene Association Journal* 42 (12): 865–69. doi:10.1080/15298668191420828.
- Brown S.K. 1999. "Chamber Assessment of Formaldehyde and VOC Emissions from Wood-Based Panels." *Indoor Air* 9 (3): 209–15. doi:10.1111/j.1600-0668.1999.t01-1-00008.x.
- Brown V.M., Crump D.R. and Gardiner D.. 1992. "Measurement of Volatile Organic Compounds in Indoor Air by a Passive Technique." *Environmental Technology* 13 (4): 367–75. doi:10.1080/09593339209385164.
- Charles S.M., Batterman S.A. and Jia C. 2007. "Composition and Emissions of VOCs in Main- and Side-Stream Smoke of Research Cigarettes." *Atmospheric Environment* 41 (26): 5371–84. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.02.020.
- Charles S.M., Jia C., Batterman S.A. and Godwin C.. 2008. "VOC and Particulate Emissions from Commercial Cigarettes: Analysis of 2,5-DMF as an ETS Tracer." *Environmental Science & Technology* 42 (4): 1324–31. doi:10.1021/es072062w.
- CITEPA. 2013. "Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France, séries sectorielles et analyses étendues, Format SECTEN."

- Clausen P.A., Liu Z., Xu Y., Kofoed-Sørensen V. and Little J.C.. 2010. "Influence of Air Flow Rate on Emission of DEHP from Vinyl Flooring in the Emission Cell FLEC: Measurements and CFD Simulation." *Atmospheric Environment* 44 (23): 2760–66. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.04.020.
- Cocheo C., Boaretto C., Pagani D., Quaglio F., Sacco P., Zaratin L. and Cottica D.. 2009.
 "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 (2): 297. doi:10.1039/b814629b.
- Cox S.S., Liu Z., Little J.C., Howard-Reed C., Nabinger S.J. and Persily A. 2010. "Diffusion-Controlled Reference Material for VOC Emissions Testing: Proof of Concept." *Indoor Air* 20 (5): 424–33. doi:10.1111/j.1600-0668.2010.00666.x.
- CSTB, INERIS, and IRCELYON. 2013. "Activités domestiques et qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires."
- Dagnélie R.. 2009. "Développement d'un capteur chimique de polluants atmosphériques à transduction optique et à base de matériaux nanoporeux. Application à la détection des composés carbonylés pour le contrôle de la qualité de l'air."
- Décret n° 2011-1727 du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène, Journal officiel de la république française n°0281 du 4 décembre 2011 page 20529 texte n°4
- Décret n° 2011-1728 du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public, Journal officiel de la république française du 4 décembre 2011 page 20530 texte n°5
- Décret n° 2012-14 du 5 janvier 2012 relatif à l'évaluation des moyens d'aération et à la mesure des polluants effectuée au titre de la surveillance de la qualité de l'air intérieur de certains établissements recevant du public, Journal officiel de la république française n°0005 du 6 janvier 2012 page 262 texte n°17
- Descamps M.N., Bordy T., Hue J., Mariano S., Nonglaton G., Schultz E., Tran-Thi T.H., and Vignoud-Despond S.. 2010. "Real-Time Detection of Formaldehyde by a Fluorescence-Based Sensor." *Procedia Engineering* 5 (January): 1009–12. doi:10.1016/j.proeng.2010.09.280.
- Dumontier F. and Pan Ké Shon J.L. 1999. "En 13 ans, moins de temps contraints et plus de loisirs." *INSEE Première 675*.
- Dunky M. 1998. "Urea-formaldehyde (UF) Adhesive Resins for Wood." International Journal of Adhesion and Adhesives 18 (2): 95–107. doi:10.1016/S0143-7496(97)00054-7.
- Duong D.D.. 1998. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Series on Chemical Engineering v 2. London: Imperial College Press.

ECA rapport 18. 1997. "Evaluation of VOC emission from building products."

- ECA rapport 19. 1997. "Total volatil organic compound (TVOC) in indoor air quality investigations."
- ECA rapport 24. 2005. "Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU."
- Elichegaray C.. 2008. La pollution de l'air: sources, effets, prévention. Paris: Dunod.
- Englert N. 2004. "Fine Particles and Human Health--a Review of Epidemiological Studies." *Toxicology Letters* 149 (1-3): 235–42. doi:10.1016/j.toxlet.2003.12.035.
- EPA. 1999a. Compendium Method TO-14A Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Ambient Air Using Specially Prepared Canisters With Subsequent Analysis By Gas Chromatography.
- EPA. 1999b. Compendium Method TO-15: Determination Of Volatile Organic Compounds (VOCs) In Air Collected In Specially-Prepared Canisters And Analyzed By Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS).
- FieldR.W. 2011. "Radon: An Overview of Health Effects." In Encyclopedia of
Environmental Health, 745–53. Elsevier.
http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444522726000957.
- Fujii M., Shinohara N., Lim A., Otake T., Kumagai K. and Yanagisawa Y.. 2003. "A Study
on Emission of Phthalate Esters from Plastic Materials Using a Passive Flux Sampler."
Atmospheric Environment 37 (39-40): 5495–5504.
doi:10.1016/j.atmosenv.2003.09.026.
- Garcia-Fouqué S. 1998. "Étude de la mesure de l'ozone par tube à diffusion application sur le terrain, Thèse de L'université de Lille."
- Gehring U., Leaderer B.P., Heinrich J., Oldenwening M., Giovannangelo M., Nordling E., Merkel G., Hoek G., Bellander T. and Brunekreef B. 2006. "Comparison of Parental Reports of Smoking and Residential Air Nicotine Concentrations in Children." *Occupational and Environmental Medicine* 63 (11): 766–72. doi:10.1136/oem.2006.027151.
- Gilbert N.L., Guay M., Miller J.D., Judek S., Chan C.C. and Dales R.E. 2005. "Levels and Determinants of Formaldehyde, Acetaldehyde, and Acrolein in Residential Indoor Air in Prince Edward Island, Canada." *Environmental Research* 99 (1): 11–17. doi:10.1016/j.envres.2004.09.009.
- Giovannangelo M., Gehring U., Nordling E., Oldenwening M., Terpstra G., Bellander T., Hoek G., Heinrich J. and Brunekreef B.. 2007. "Determinants of House Dust Endotoxin in Three European Countries - the AIRALLERG Study." *Indoor Air* 17 (1): 70–79. doi:10.1111/j.1600-0668.2006.00461.x.
- Guo H., Lee S.C., Li W.M. and Cao J.J.. 2003. "Source Characterization of BTEX in Indoor Microenvironments in Hong Kong." *Atmospheric Environment* 37 (1): 73–82. doi:10.1016/S1352-2310(02)00724-0.
- Guo H., Morawska L., He C. and Gilbert D.. 2008. "Impact of Ventilation Scenario on Air Exchange Rates and on Indoor Particle Number Concentrations in an Air-Conditioned Classroom." *Atmospheric Environment* 42 (4): 757–68. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.09.070.
- Guo M., Pei X., Mo F., Liu J. and Shen X.. 2013. "Formaldehyde Concentration and Its Influencing Factors in Residential Homes after Decoration at Hangzhou, China." *Journal of Environmental Sciences* 25 (5): 908–15. doi:10.1016/S1001-0742(12)60170-3.
- Hansson P.. 2003. "The Sink-Effect in Indoor Materials: Mathematical Modelling and Experimental Studies". University of Gävle.
- Hayashi J., Horikawa T., Takeda I., Muroyama K. and Ani F.N. 2002. "Preparing Activated Carbon from Various Nutshells by Chemical Activation with K2CO3." *Carbon* 40 (13): 2381–86. doi:10.1016/S0008-6223(02)00118-5.
- Hodgson A.T., Daisey J.M., Mahanama K.R.R., Brinke J.T. and Alevantis L.E.. 1996. "Use of Volatile Tracers to Determine the Contribution of Environmental Tobacco Smoke to Concentrations of Volatile Organic Compounds in Smoking Environments." *Environment International* 22 (3): 295–307. doi:10.1016/0160-4120(96)00015-3.
- Hoshi J., Higuchi M., Sasaki Y. and Korenaga T.. 2007. "Determination of Oxygenated Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Canister Collection-Gas Chromatography/Mass Spectrometry." *Analytical Sciences* 23 (8): 987–92. doi:10.2116/analsci.23.987.
- Hun D.E., Corsi R.L., Morandi M.T and Siegel J.A. 2010. "Formaldehyde in Residences: Long-Term Indoor Concentrations and Influencing Factors." *Indoor Air* 20 (3): 196–203. doi:10.1111/j.1600-0668.2010.00644.x.
- Ilgen E., Karfich N., Levsen K., Angerer J., Schneider P., Heinrich J., Wichmann H.E., Dunemann L. and Begerow J.. 2001. "Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheric Environment: Part I. Indoor versus Outdoor Sources, the Influence of Traffic." *Atmospheric Environment* 35 (7): 1235–52. doi:10.1016/S1352-2310(00)00388-5.
- INERIS. 2008. "Évaluation 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."
- INRS. 2006. "Fiche Toxicologique FT 133."
- ISO 16000-10. 2006. "Air Intérieur -- 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."

- ISO 16000-11. 2006. "Air Intérieur -- Partie 11: Dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement -- Échantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essai."
- ISO 16000-3. 2011. "Air Intérieur Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés dans l'air intérieur et dans l'air des chambres d'essai Partie 3 : Méthode par échantillonnage actif."
- ISO 16000-9. 2006. "Indoor Air -- Part 9: Determination of the emission of volatile organic compounds from building products and furnishing -- Emission test chamber method."
- Jantunen M.J., Hanninen O., Katsouyanni K., Knoppel H., Kuenzli N., Lebret E., Maroni M., Saarela K., Sram R. and Zmirou D.. 1998. "Air Pollution Exposure in European Cities: The EXPOLIS Study."
- Jarnstrom H., Saarela K., Kalliokoski P. and Pasanen A.. 2007. "Reference Values for Structure Emissions Measured on Site in New Residential Buildings in Finland." *Atmospheric Environment* 41 (11): 2290–2302. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.11.033.
- Koponen I.K., Asmi A., Keronen P., Puhto K. and Kulmala M. 2001. "Indoor Air Measurement Campaign in Helsinki, Finland 1999 – the Effect of Outdoor Air Pollution on Indoor Air." *Atmospheric Environment* 35 (8): 1465–77. doi:10.1016/S1352-2310(00)00338-1.
- Kephalopoulos S., Koistinen K. and Kotzias D. 2005. "Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU". 24. European Collaborative Action Urban Air, Indoor Environment And Human Exposure Environment and Quality of Life.
- Knudsen H.N., Kjaer U.D., Nielsen P.A. and Wolkoff P.. 1999. "Sensory and Chemical Characterization of VOC Emissions from Building Products: Impact of Concentration and Air Velocity." *Atmospheric Environment* 33 (8): 1217–30. doi:10.1016/S1352-2310(98)00278-7.
- Kostiainen R.. 1995. "Volatile Organic Compounds in the Indoor Air of Normal and Sick Houses." *Atmospheric Environment* 29 (6): 693–702. doi:10.1016/1352-2310(94)00309-9.
- Larson G.P., Chipman J.C. and Kaupfr E.K.. 1955. "Study of the Distribution and Effects of Auto Exhaust Gases." *Journal of the Air Pollution Control Association* 5 (2): 84–90. doi:10.1080/00966665.1955.10467693.
- LCSQA. 2004. "Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX, Étude n°7."
- Lewis C.W. 1991. "Sources of Air Pollutants Indoors: VOC and Fine Particulate Species." Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 1 (1): 31–44.
- Lewtas J. 2007. "Air Pollution Combustion Emissions: Characterization of Causative Agents and Mechanisms Associated with Cancer, Reproductive, and Cardiovascular Effects."

Mutation Research/Reviews in Mutation Research 636 (1-3): 95–133. doi:10.1016/j.mrrev.2007.08.003.

- Li W.M., Lee S.C. and Chan L.Y.. 2001. "Indoor Air Quality at Nine Shopping Malls in Hong Kong." *Science of The Total Environment* 273 (1-3): 27–40. doi:10.1016/S0048-9697(00)00833-0.
- Lin C.C., Yu K.P., Zhao P. and Lee G.W.M. 2009. "Evaluation of Impact Factors on VOC Emissions and Concentrations from Wooden Flooring Based on Chamber Tests." *Building and Environment* 44 (3): 525–33. doi:10.1016/j.buildenv.2008.04.015.
- Lin J.S., Chuang K.T., Huang M.S. and Wei K.M. 2007. "Emission of Ethylene Oxide during Frying of Foods in Soybean Oil." *Food and Chemical Toxicology* 45 (4): 568–74. doi:10.1016/j.fct.2006.10.002.
- Liu W., Zhang J., Zhang L., Turpin B., Weisel C., Morandi M., Stock T., Colome S. and Korn L.. 2006a. "Estimating Contributions of Indoor and Outdoor Sources to Indoor Carbonyl Concentrations in Three Urban Areas of the United States." *Atmospheric Environment* 40 (12): 2202–14. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.12.005.
- Macor A. and Pavanello P.. 2009. "Performance and Emissions of Biodiesel in a Boiler for Residential Heating." *Energy* 34 (12): 2025–32. doi:10.1016/j.energy.2008.08.021.
- Mariano S., Wang W., Brunelle G., Bigay Y. and Tran-Thi T.H.. 2010. "Colorimetric Detection of Formaldehyde: A Sensor for Air Quality Measurements and a Pollution-Warning Kit for Homes." *Proceedia Engineering* 5 (January): 1184–87. doi:10.1016/j.proeng.2010.09.323.
- MEDDTL. 2007a. "Grenelle de l'environnement Groupe 1 : « Lutter contre les changements climatiques et maîtriser la demande d'énergie »."
- MEDDTL. 2007b. "Grenelle de l'environnement Groupe 2 : « Préserver la biodiversité et les ressources naturelles »."
- MEDDTL. 2007c. "Grenelle de l'environnement Groupe 3 : « Instaurer un environnement respectueux de la santé »."
- MEDDTL. 2007d. "Grenelle de l'environnement Groupe 4 : « Vers des modes de production et de consommation durables »."
- MEDDTL. 2007e. "Grenelle de l'environnement Groupe 5 : « Construire une démocratie écologique : institutions et gouvernance »."
- MEDDTL. 2007f. "Grenelle de l'environnement Groupe 6: «Modes de développement écologique favorables à l'emploi et à la compétitivité »."
- MEDDTL. 2012. "Dossier de presse du 6 Janvier 2012 : Mesures pour améliorer la qualité de l'air intérieur."

- Michelot N., Mandin C., Ramalho O., Riberon J., Marchand C., Malherbe L., Ramel M., Personnaz M.B., Delmas V., Urban S., Carrega M.. 2011. "Campagne pilote de surveillance de la qualité de l'air dans les écoles et crèches en France : Résultats de la première phase." *Pollution Atmosphérique*.
- Michelot N., Marchand C., Ramalho O., Delmas V. and Carrega M. 2012. "Monitoring Indoor Air Quality in French Schools and Day-Care Centres. Results from the First Phase of a Pilot Survey. Healthy Buildings 2012, 10th International Conference, Hal-00747458." In . http://www.cpeimages.qut.edu.au/images/HB2012Proceedings/PDF Docs for Proceedings/7F.7.pdf.
- Missia D.A., Demetriou E., Michael N., Tolis E.I. and Bartzis J.G. 2010. "Indoor Exposure from Building Materials: A Field Study." *Atmospheric Environment* 44 (35): 4388–95. doi:10.1016/j.atmosenv.2010.07.049.
- Molina-Sabio M. and Rodríguez-Reinoso F.. 2004. "Role of Chemical Activation in the Development of Carbon Porosity." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (1-3): 15–25. doi:10.1016/j.colsurfa.2004.04.007.
- Moriske H.J., Ebert G., Konieczny L., Menk G. and Schöndube M. 1998. "Concentrations and Decay Rates of Ozone in Indoor Air in Dependence on Building and Surface Materials." *Toxicology Letters* 96-97 (August): 319–23.
- Na K. and Kim Y.P.. 2001. "Seasonal Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds in Seoul, Korea." *Atmospheric Environment* 35 (15): 2603–14. doi:10.1016/S1352-2310(00)00464-7.
- Nagda N.L., Koontz M.D., Konheim A.G., and Hammond S.K. 1992. "Measurement of Cabin Air Quality Aboard Commercial Airliners." *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26 (12): 2203–10. doi:10.1016/0960-1686(92)90409-E.
- Nash F.A. 1955. "PREVENTING SMOG CASUALTIES." *The Lancet* 266 (6895): 872. doi:10.1016/S0140-6736(55)93502-9.
- Nazaroff W.W. and Weschler C.J.. 2004. "Cleaning Products and Air Fresheners: Exposure to Primary and Secondary Air Pollutants." *Atmospheric Environment* 38 (18): 2841–65. doi:10.1016/j.atmosenv.2004.02.040.
- Nicolas M. 2006. "Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration."
- Nicolle J.. 2009. "Développement d'une méthodologie d'analyse de composés organiques volatils en traces pour la qualification des matériaux de construction". Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'AdourThèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.
- Norbäck D. and Nordström K.. 2008. "Sick Building Syndrome in Relation to Air Exchange Rate, CO2, Room Temperature and Relative Air Humidity in University Computer Classrooms: An Experimental Study." *International Archives of Occupational and Environmental Health* 82 (1): 21–30. doi:10.1007/s00420-008-0301-9.

- Nowicki P., Pietrzak R. and Wachowska H.. 2010. "Sorption Properties of Active Carbons Obtained from Walnut Shells by Chemical and Physical Activation." *Catalysis Today* 150 (1-2): 107–14. doi:10.1016/j.cattod.2009.11.009.
- OCDE. 2005. "Les effets des programmes d'éco-étiquetage : synthèse des études récentes."
- OQAI. 2006. "National survey, Indoor air quality in French dwellings: Final report."
- Otson R. and Fellin P.. 1988. "A Review of Techniques for Measurement of Airborne Aldehydes." *Science of The Total Environment* 77 (2-3): 95–131. doi:10.1016/0048-9697(88)90049-6.
- Pacáková V., Konáš M. and Kotvalová V.. 1985. "Reaction Gas Chromatography: Study of the Photodecomposition of Selected Substances." *Chromatographia* 20 (3): 164–72. doi:10.1007/BF02262706.
- Pejtersen J., Brohus H., Hyldgaard C.E., Nielsen J.B., Valbjorn O., Hauschildt P., Kjaergaard S.K. and Wolkoff P.. 2001. "Effect of Renovating an Office Building on Occupants' Comfort and Health." *Indoor Air* 11 (1): 10–25. doi:10.1034/j.1600-0668.2001.011001010.x.
- Perdrix A., Parat S., Liaudy S. and Maître A.. 2005. "Syndrome Des Bâtiments Malsains (SBM)." *Revue Francophone Des Laboratoires* 2005 (373): 67–72. doi:10.1016/S0338-9898(05)80237-9.
- Pinheiro H.L.C, Andrade M.V., Pereira P.A.P. and Andrade J.B. 2004. "Spectrofluorimetric Determination of Formaldehyde in Air after Collection onto Silica Cartridges Coated with Fluoral P." *Microchemical Journal* 78 (1): 15–20. doi:10.1016/j.microc.2004.02.017.
- Plaisance H., Blondel A., Desauziers V. and Mocho P.. 2013. "Field investigation on the removal of formaldehyde in indoor air." *Building and Environment* 70 (December): 277–83. doi: 10.1016/j.buildenv.2013.08.032.
- Plaisance H., Blondel A., Desauziers V. and Mocho P.. 2014. "Characteristics of Formaldehyde Emissions from Indoor Materials Assessed by a Method Using Passive Flux Sampler Measurements." *Building and Environment* 73 (March): 249–55. doi:10.1016/j.buildenv.2013.12.011.
- Poulhet G., Dusanter S., Crunaire S., Coddeville P., Plaisance H., Pépin L. and Kaluzny P.. 2013. "Bilan Des Sources D'émission de Formaldéhyde Au Sein D'établissements Scolaires."
- Poulhet G., Dusanter S., Crunaire S., Locoge N., Gaudion V., Merlen C., Kaluzny P. and Coddeville P.. 2014. "Investigation of Formaldehyde Sources in French Schools Using a Passive Flux Sampler." *Building and Environment* 71 (January): 111–20. doi:10.1016/j.buildenv.2013.10.002.

- Rapport Habit'Air, P. 2006. "Connaissance de la qualité de l'air intérieur en région Nord Pas de Calais, Phase 1 du programme Habit'Air."
- Ras M.R., Borrull F. and Marcé R.M.. 2009. "Sampling and Preconcentration Techniques for Determination of Volatile Organic Compounds in Air Samples." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 28 (3): 347–61. doi:10.1016/j.trac.2008.10.009.
- 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 (4): 268–72.
- Risholm-Sundman M. and Wallin N.. 1999. "Comparison of Different Laboratory Methods for Determining the Formaldehyde Emission from Three-Layer Parquet Floors." *Holz Als Roh- Und Werkstoff* 57 (5): 319–24. doi:10.1007/s001070050351.
- Roukos J., Plaisance H., Leonardis T., Bates M. and Locoge N.. 2009. "Development and Validation of an Automated Monitoring System for Oxygenated Volatile Organic Compounds and Nitrile Compounds in Ambient Air." *Journal of Chromatography A* 1216 (49): 8642–51. doi:10.1016/j.chroma.2009.10.018.
- Roukos J.. 2010. "Caractérisation des composés organiques volatils dans une zone urbaine multi-influencée : développement de méthodes chromatographiques, de capteurs et campagnes de mesures". Université Lille1 Sciences et Technologies.
- Rumchev K. 2004. "Association of Domestic Exposure to Volatile Organic Compounds with Asthma in Young Children." *Thorax* 59 (9): 746–51. doi:10.1136/thx.2003.013680.
- Şahin Ö. and Saka C.. 2013. "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Acorn Shell by Physical Activation with H2O–CO2 in Two-Step Pretreatment." *Bioresource Technology* 136 (May): 163–68. doi:10.1016/j.biortech.2013.02.074.
- Sakai K., Norbäck D., Mi Y., Shibata E., Kamijima M., Yamada T. and Takeuchi Y.. 2004. "A Comparison of Indoor Air Pollutants in Japan and Sweden: Formaldehyde, Nitrogen Dioxide, and Chlorinated Volatile Organic Compounds." *Environmental Research* 94 (1): 75–85.
- Schriver-Mazzuoli L. 2009. La pollution de l'air intérieur sources, effets sanitaires, ventilation. Paris: Dunod : L'Usine nouvelle.
- Seethapathy S., Górecki T and Li X.. 2008. "Passive Sampling in Environmental Analysis." *Journal of Chromatography A* 1184 (1-2): 234–53. doi:10.1016/j.chroma.2007.07.070.
- Shinohara N., Kajiwara T., Ohnishi M., Kodama K. and Yanagisawa Y.. 2008. "Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) for Measuring Emission Rates of Formaldehyde Based on an Enzymatic Reaction and Reflectance Photometry." *Environmental Science & Technology* 42 (12): 4472–77.
- Shinohara N., Fujii M., Yamasaki A. and Yanagisawa Y.. 2007. "Passive Flux Sampler for Measurement of Formaldehyde Emission Rates." *Atmospheric Environment* 41 (19): 4018–28. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.01.028.

- Shinohara N., Kai Y., Mizukoshi A., Fujii M., Kumagai K., Okuizumi Y., Jona M. and Yanagisawa Y.. 2009. "On-Site Passive Flux Sampler Measurement of Emission Rates of Carbonyls and VOCs from Multiple Indoor Sources." *Building and Environment* 44 (5): 859–63. doi:10.1016/j.buildenv.2008.06.007.
- Shinohara N., Kajiwara T., Ohnishi M., Kodama K. and Yanagisawa Y.. 2008. "Passive Emission Colorimetric Sensor (PECS) for Measuring Emission Rates of Formaldehyde Based on an Enzymatic Reaction and Reflectance Photometry." *Environmental Science & Technology* 42 (12): 4472–77.
- Singer B.C., Coleman B.K., Destaillats H., Hodgson A.T., Lunden M.M., Weschler C.J. and Nazaroff W.W.. 2006. "Indoor Secondary Pollutants from Cleaning Product and Air Freshener Use in the Presence of Ozone." *Atmospheric Environment* 40 (35): 6696– 6710. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.005.
- Son Y.S., Lim B.A., Park H.J. and Kim J.C. 2013. "Characteristics of Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Building Materials to Improve Indoor Air Quality: Focused on Natural VOCs." Air Quality, Atmosphere & Health 6 (4): 737–46. doi:10.1007/s11869-013-0207-x.
- Srivastava A., Joseph A. and Devotta S.. 2006. "Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Mumbai—India." *Atmospheric Environment* 40 (5): 892–903. doi:10.1016/j.atmosenv.2005.10.045.
- Tichenor B.A., Guo Z., Dunn J.E., Sparks L.E. and Mason M.A. 1991. "The Interaction of Vapour Phase Organic Compounds with Indoor Sinks." *Indoor Air* 1 (1): 23–35. doi:10.1111/j.1600-0668.1991.03-11.x.
- Traynor G.W., Anthon D.W. and Hollowell C.D.. 1982. "Technique for Determining Pollutant Emissions from a Gas-Fired Range." *Atmospheric Environment* 16 (12): 2979–87. doi:10.1016/0004-6981(82)90049-X.
- Uhde E. and 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 (15): 3111–28. doi:10.1016/j.atmosenv.2006.05.082.
- Union Européenne. 2002. "Directive N° 2002/3/CE Du 12/02/02 relative à l'ozone dans l'air ambiant."
- Wolkoff P., Clausen P.A. and Nielsen P.A. 1995. "Application of the Field and Laboratory Emission Cell 'FLEC' - Performance Study, Intercomparison Study, and Case Study of Damaged Linoleum in an Office." *Indoor Air* 5 (3): 196–203. doi:10.1111/j.1600-0668.1995.t01-1-00006.x.
- Wolkoff P., Salthammer T. and Woolfenden E.A.. 2005. "Emission Cells and Comparison to Small Chambers for Materials Emissions Testing." *Gefahrstoffe- Reinhaltung Der Luft*, 3 edition.

- Wolkoff P. and Nielsen G.D.. 2010. "Non-Cancer Effects of Formaldehyde and Relevance for Setting an Indoor Air Guideline." *Environment International* 36 (7): 788–99. doi:10.1016/j.envint.2010.05.012.
- World Health Organization. 2014. "Burden of Disease from Household Air Pollution for 2012." http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/databases/FINAL_HAP_AAP_BoD _24March2014.pdf.
- Yamashita S., Kume K., Horiike T., Honma N., Masahiro F. and Amagai T.. 2011. "Emission Sources and Their Contribution to Indoor Air Pollution by Carbonyl Compounds in a School and a Residential Building in Shizuoka, Japan." *Indoor and Built Environment* 21 (3): 392–402. doi:10.1177/1420326X11412631.
- 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 (1-3): 370–76. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.089.
- Yrieix C., Dulaurent A., Laffargue C., Maupetit F., Pacary T. and Uhde E.. 2010. "Characterization of VOC and Formaldehyde Emissions from a Wood Based Panel: Results from an Inter-Laboratory Comparison." *Chemosphere* 79 (4): 414–19. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.01.062.
- Zhang J., Zhang J., Chen Q. and Yang X. 2002. "A Critical Review on Studies of Volatile Organic Compound (VOC) Sorption by Building Materials (RP-1097)." American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers Journal, 108 edition.
- Zhou X. and Mopper K.. 1990. "Apparent Partition Coefficients of 15 Carbonyl Compounds between Air and Seawater and between Air and Freshwater; Implications for Air-Sea Exchange." *Environmental Science & Technology* 24 (12): 1864–69. doi:10.1021/es00082a013.

Annexe 1 : Liste OQAI des COV « très prioritaires »

Cette annexe présente les 44 substances très prioritaires de l'OQAI. L'indice de hiérarchisation (IH) est calculé à partir de 3 critères : le potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), le potentiel de risque chronique (IC noté sur 10) et la fréquence d'apparition au sein des bâtiments (IF noté sur 5).

Tableau A1-1 : Potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), potentiel de risque chronique (IC noté
sur 10), fréquence d'apparition au sein des bâtiments (IF noté sur 5) et indice de hiérarchisation
(IH) pour les 44 substances « très prioritaires » de l'OQAI

Substance	Numéro CAS	IA	IC	IF	IH	Voie prédominante d'exposition
Perchloropentacyclodecane	2385-85-5	1	8	5	14	oral
Chrome	18540-29-9	1	8	5	14	oral
Fluorène	86-73-7	1	8	5	14	inhalation
Pyrène	129-00-0	1	8	5	14	inhalation
Tétrachloroéthylène	127-18-4	0	9	5	14	inhalation
Trichloroéthylène	79-01-6	0	9	5	14	inhalation
Furfural	98-01-1	3	6	5	14	inhalation
Pentachlorophénol	87-86-5	2	6	5	13	oral
Cuivre	7440-50-8	4	4	5	13	oral
Éthylbenzène	100-41-4	0	8	5	13	inhalation
Dioxyde d'azote	10102-44-0	3	5	5	13	inhalation
Bromoforme	75-25-2	5	7	1	13	inhalation
Antimoine	7440-36-0	1	6	5	12	oral
Méthyl-mercure	22967-92-6	1	6	5	12	oral
Styrène	100-42-5	2	5	5	12	inhalation
Toluène	108-88-3	3	4	5	12	inhalation
d-limonène	5989-27-5	3	4	5	12	inhalation
Dichlore	7782-50-5	1	6	5	12	inhalation
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (mélange, eq- BaP)		1	10	1	12	inhalation
Phosphore	7723-14-0	1	6	5	12	oral
di-méthylphtalate	131-11-3	2	4	5	11	inhalation
Alcanes, C_{10} - C_{13} , chloro	85535-84-8	1	5	5	11	oral
Mélange PCB	1336-36-3	1	9	1	11	inhalation
Baryum	7440-39-3	1	5	5	11	oral

Substance	Numéro CAS	IA	IC	IF	IH	Voie prédominante d'exposition
Béryllium	7440-41-7	1	5	5	11	oral
Cobalt	7440-48-4	1	5	5	11	oral
Nickel	7440-02-0	0	6	5	11	inhalation
Vanadium	7440-62-2	2	4	5	11	mixte
benzo[b]fluoranthène	205-99-2	1	9	1	11	inhalation
benzo[k]fluoranthène	207-08-9	1	9	1	11	inhalation
Chrysène	208-01-9	1	9	1	11	inhalation
benzo[a,h]anthracène	53-70-3	1	9	1	11	inhalation
indeno[1,2,3-cd]pyrène	193-39-5	1	9	1	11	inhalation
Éthanol	64-17-5	1	5	5	11	inhalation
di(2-éthylhexyl)adipate	103-23-1	1	5	5	11	oral
Manganèse	7439-96-5	1	4	5	10	inhalation
Mercure	7439-97-6	1	4	5	10	oral
Anthracène	120-12-7	1	8	1	10	inhalation
Fluoranthène	206-44-0	1	8	1	10	inhalation
Phénanthrène	85-01-8	1	8	1	10	inhalation
Chlorométhane	74-87-3	0	5	5	10	inhalation
Propionaldéhyde	123-38-6	1	4	5	10	inhalation
méthyl-t-butyl ether	1634-04-4	0	5	5	10	inhalation
dibromochlorométhane	124-48-1	1	8	1	10	inhalation

Tableau A1-1 (suite) : Potentiel de risque aigu (IA noté sur 5), potentiel de risque chronique (IC noté sur 10), fréquence d'apparition au sein des bâtiments (IF noté sur 5) et indice de hiérarchisation (IH) pour les 44 substances « très prioritaires » de l'OQAI

Annexe 2 : Liste de substances identifiées dans la fumée de cigarette

Cette annexe présente les concentrations des substances identifiées dans la fumée de 5 types de cigarettes.

VOC/PM	MDL	Total emissions by cigarette type				Emissions reported in literature					
	(µgcig ')	1R3F	(µg cig ⁻¹)	IR5F	(µg cig ⁻¹	2R4F	(µgcig ⁻¹)	Research cigarettes		Commercial cigarettes	
								(µgcig ⁻¹)	References	(µg cig ⁻¹)	References
ETS tracers											
2,5-DMF	0.16	229.06	(17.59)	71.37	(4.49)	244.08	(24.45)	nd		127-266	e
3-EP	0.81	254.13	(47.21)	225.07	(46.33)	248.37	(56.92)	289-683	a,b,c	82-890	a,b,c,d,e,f
Nicotine	1.09	467.57	(203.98)	447.51	(156.22)	378.83	(199.42)	677-993	a,b	323-3740	a,b,e,f
Aromatics											
Benzene	0.05	443.12	(48.96)	296.27	(24.41)	535.00	(27.46)	255 423	abc	238-610	abcdef
Toluene	0.07	909 88	(66 90)	541.46	(40.30)	1002.55	(43 94)	551-732	abe	311-1100	abcdef
Ethylbenzene	0.04	131 93	(10.06)	73.28	(5.04)	140.64	(5.82)	89-128	abe	69-165	abcdef
n- m-Xylene	0.04	437.62	(3516)	253.86	(17.34)	481.67	(38.06)	290-327	abc	85.470	abcdef
a Vylana	0.04	88.05	(7.17)	52.63	(3.98)	94 56	(6 15)	75 81	abe	40.98	a b c d e f
Isonronulbenzene	0.04	8.60	(0.94)	4 30	(0.20)	8 86	(0.46)	10-01	a,0,c	4 50	d
n-Propylbenzene	0.07	17.98	(1.51)	8.68	(0.52)	18.25	(1.87)	112		85.173	de
n Jeonropyltoluene	0.07	38 63	(3.08)	16 34	(1.16)	27.16	(1.68)				u,c
4-Ethyl toluene	0.07	76.71	(4.94)	46.61	(3.01)	85 14	(7.08)	110		110	
2 Ethyl toluene	0.02	25.20	(2.02)	12 20	(1.30)	27.01	(2.42)				
1.3.5 Trimathulban tana	0.10	17.08	(2.05)	0.70	(0.41)	16.87	(1.37)	1125	0.00	6.2.10	d a
1,5,5-Trimethyloenzene	0.00	62.07	(1.07)	25.05	(3.90)	62.68	(4.22)	THE .		0.2-17	u,e
1,2,4-1 mmethylbenzene	0.00	62.97	(7.16)	35.05	(2.69)	67.65	(4.25)	na		22-74	e,i
1,2,3-1 frinethyloenzene	0.07	55.70	(7.10)	30.41	(2.00)	01.05	(0.41)	ma	0.00	52.70	a
n-Butyibenzene	0.10	0.33	(0.30)	3.00	(0.28)	0.17	(0.40)	126 162		3.2-0.1	e
Nanhthalene	0.04	17 32	(11.82)	15 12	(4.78)	18.06	(7.86)	120-102	a,o,c	107-205	a,b,c,d,e,i
raphinatene	0.10	11.72	(2.20)		(2.35)	10.00	(2.20)		5	11:54	8.0
Alkanes											
n-Heptane	0.29	34.59	(2.60)	14.54	(2.71)	32.60	(6.00)	na		na	-
n-Octane	0.12	25.45	(2.10)	11.99	(1.30)	21.71	(1.74)	па		na	
n-Nonane	0.24	27.67	(2.99)	21.45	(3.74)	21.83	(2.47)	na	100 B	na	-
n-Decane	0.07	15.85	(2.89)	5.78	(1.11)	14.29	(1.38)	na		na	
n-Undecane	0.09	8.91	(2.52)	4.33	(0.88)	7.62	(0.90)	na		na	-
n-Dodecane	0.07	4.76	(2.35)	2.38	(0.47)	6.39	(1.15)	na		na	-
n-Tridecane	0.06	7.05	(2.72)	3.84	(1.11)	5.74	(1.88)	na		na	
n-Tetradecane	0.05	4.78	(2.86)	3.28	(2.40)	< MDL		na		na	-
n-Pentadecane	0.04	<mdl< td=""><td>-</td><td><mdl< td=""><td>_</td><td>< MDL</td><td>_</td><td>na</td><td></td><td>na</td><td></td></mdl<></td></mdl<>	-	<mdl< td=""><td>_</td><td>< MDL</td><td>_</td><td>na</td><td></td><td>na</td><td></td></mdl<>	_	< MDL	_	na		na	
Alkenes											
1-Octene	0.60	64.09	(6.06)	29.36	(1.47)	60.82	(1.15)	na	<u></u>	na	
1-Nonene	0.20	49.71	(4.47)	20.06	(3.19)	44.03	(1.45)	na		na	-
Terpenes											
Limonene	0.08	657.15	(105.13)	278.04	(16.48)	574.84	(47.73)	322-390	b,c	269-480	b,c,d,e
Corborrila											
Benzuldahada	0.80	104.45	(7.86)	81.11	(14.43)	10516	(10.82)	-		77171	
Acatophanona	0.60	104.40	(4.02)	50 31	(14.42)	70.45	(2.60)	112		/./-1/.1	e
Decanal	4.00	<mdl< td=""><td>(4.02)</td><td><mdl< td=""><td>(4.17)</td><td>< MDL</td><td>(2.09)</td><td>na</td><td></td><td>na</td><td></td></mdl<></td></mdl<>	(4.02)	<mdl< td=""><td>(4.17)</td><td>< MDL</td><td>(2.09)</td><td>na</td><td></td><td>na</td><td></td></mdl<>	(4.17)	< MDL	(2.09)	na		na	
						S. MDL					
Phenols	200123	12212-225	0000000	125.000	100000	05330	0.00000	22.25		09505200	2
Phenol	3.0-10	62.93	(4.87)	52.00	(8.42)	52.62	(12.48)	238	a	49-394	a,f
Sum of target VOCs	na	4617.3	523.0	2822.2	206.7	4679.7	365.9	na		na	-
PM	na	20.0	2.3	8.3	0.5	11.8	1.3	11.20	a.b	11.5-16	b.e

Tableau A2-1 : Liste de substances identifiées dans la fumée de cigarette (MDL= Medium Detection Limit) (Charles et *al.* 2007)

Standard deviation in parentheses. na = not available; Reference citations: a = Daisey et al., 1998; b = Baek and Jenkins, 2004; c = Hodgson et al., 1996; d = Martin et al., 1997; e = Bi et al., 2005; f = Singer et al., 2002; g = Gundel et al., 1995.

Annexe 3 : Taux d'émission associés à l'étiquetage des matériaux de construction

Cette annexe présente les valeurs de taux d'émission correspondant aux différents rangs de la loi sur l'étiquetage en vigueur en France (Journal officiel de la république française n°0111 du 13 mai 2011, texte 15, arrêté du 19 avril 2011). Les valeurs ont été obtenues à partir des concentrations indiquées dans la loi selon l'équation :

$$\mathbf{T} = \frac{\mathbf{CaV}}{\mathbf{S}}$$
Équation A3-1

Avec *T* le taux d'émission du matériau échantillonné ($\mu g/m^2/h$), *C* la concentration de la pièce de référence ($\mu g/m^3$), *a* le renouvellement de l'air de la pièce de référence (0,5 h⁻¹), *V* le volume de la pièce (30 m³) et *S* la surface du matériau (Tableau I-9).

Porte	Valeur à dépasser pour le rang C	Valeur à ne pas dépasser pour le rang B	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A+
Formaldéhyde	1125	1125	563	94
Acétaldéhyde	3750	3750	2813	1875
Toluène	5625	5625	4219	2813
Tétrachloroéthylène	4688	4688	3281	2344
Xylène	3750	3750	2813	1875
1,2,4- Triméthylbenzène	18750	18750	14063	9375
1,4-Dichlorobenzène	1125	1125	844	563
Éthylbenzène	14063	14063	9375	7031
2-Butoxyéthanol	18750	18750	14063	9375
Styrène	4688	4688	3281	2344
COVT	18750	18750	14063	9375

Tableau A3-1 : Taux d'émission associés aux rangs de l'étiquetage des matériaux de construction pour une porte en μg/m²/h

Fenêtre	Valeur à dépasser pour le rang C	Valeur à ne pas dépasser pour le rang B	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A+
Formaldéhyde	900	900	450	75
Acétaldéhyde	3000	3000	2250	1500
Toluène	4500	4500	3375	2250
Tétrachloroéthylène	3750	3750	2625	1875
Xylène	3000	3000	2250	1500
1,2,4- Triméthylbenzène	15000	15000	11250	7500
1,4-Dichlorobenzène	900	900	675	450
Éthylbenzène	11250	11250	7500	5625
2-Butoxyéthanol	15000	15000	11250	7500
Styrène	3750	3750	2625	1875
COVT	15000	15000	11250	7500

Tableau A3-2 : Taux d'émission associés aux rangs de l'étiquetage des matériaux de construction pour une fenêtre en μg/m²/h

Tableau A3-3 : Taux d'émission associés aux rangs de l'étiquetage des matériaux de construction pour un mur en $\mu g/m^2/h$

Murs (moins fenêtre et porte)	Valeur à dépasser pour le rang C	Valeur à ne pas dépasser pour le rang B	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A+
Formaldéhyde	57	57	29	5
Acétaldéhyde	191	191	143	96
Toluène	287	287	215	143
Tétrachloroéthylène	239	239	167	119
Xylène	191	191	143	96
1,2,4- Triméthylbenzène	955	955	717	478
1,4- Dichlorobenzène	57	57	43	29
Éthylbenzène	717	717	478	358
2-Butoxyéthanol	955	955	717	478
Styrène	239	239	167	119
COVT	955	955	717	478

Joints (ou très petites surfaces)	Valeur à dépasser pour le rang C	Valeur à ne pas dépasser pour le rang B	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A	Valeur à ne pas dépasser pour le rang A+
Formaldéhyde	9000	9000	4500	750
Acétaldéhyde	30000	30000	22500	15000
Toluène	45000	45000	33750	22500
Tétrachloroéthylène	37500	37500	26250	18750
Xylène	30000	30000	22500	15000
1,2,4- Triméthylbenzène	150000	150000	112500	75000
1,4- Dichlorobenzène	9000	9000	6750	4500
Éthylbenzène	112500	112500	75000	56250
2-Butoxyéthanol	150000	150000	112500	75000
Styrène	37500	37500	26250	18750
COVT	150000	150000	112500	75000

Tableau A3-4 : Taux d'émission associés aux rangs de l'étiquetage des matériaux de construction pour un joint ou une petite surface en μg/m²/h

Annexe 4 : Comparaison de labels

.

Cette annexe présente une comparaison de l'ensemble des caractéristiques de plusieurs labels concernant les émissions de matériaux. Il existe cinq labels pour l'Allemagne (AgBB, Natureplus, Blue angel, GUT et Emicode) et un label pour chacun des pays suivants : la France (CESAT), la Finlande (M1), le Danemark (ICL) le Portugal (LQAI) et l'Autriche (Austrian Ecolabel)

	Origine	Source	Status légal	Label ou procédé de base du label	Catégories de produits concernés
AgBB	Allemagne	http://www.umweltbundesamt.de/buildingproducts/agbb.htm	Principe de base pour l'Allemagne	(ECA rapport 18 1997)	Tous les produits de construction
CESAT	France	www.cstb.fr	Volontaire, compléte la loi française	(ECA rapport 18 1997)	Plusieurs catégories de produits de construction
M1	Finlande	www.rts.fi	Volontaire, label privé mis en avant par le gouvernement	N/A	Tous les produits de construction
ICL	Danemark	www.indeklima.org	Volontaire, label privé mis en avant par le gouvernement	N/A	Tous les produits utilisés dans les environnements intérieurs
LQAI	Portugal	www.markelink.com/directorios/ct2004/lab-qual-arint.htm	Volontaire, label résultant d'une association entre des organisations privées et des institutions publiques	(ECA rapport 18 1997)	Plusieurs catégories de produits utilisés dans les environnements intérieurs
Natureplus	Allemagne	www.natureplus.org	Volontaire, label privé mis en avant par plusieurs distributeurs	AgBB	Plusieurs catégories de produits de construction
Blue angel	Allemagne	www.blauerengel.de	Volontaire, label privé mis en avant par le gouvernement	AgBB	Plusieurs catégories de produits utilisés dans les environnements intérieurs
Austrian Ecolabel	Autriche	www.umweltzeichen.at	Volontaire, label privé mis en avant par le gouvernement	(ECA rapport 18 1997)	Plusieurs catégories de produits de construction
GUT	Allemagne	www.gut-ev.de	Label privé volontaire	AgBB	Revêtement de sol textiles
EMICODE EC1	Allemagne	www.emicode.com	Label privé volontaire	N/A	Produits pour l'installation de revêtement de sol

 Tableau A4-1 : Informations générales sur les labels (ECA rapport 24 2005)

	Échantillonage et test	Chambre d'émission	Analyse COV	Analyse composés carbonylés	Temps après le premier test	Temps après le deuxième test	Temps après le troisième test	Test d'olfaction
AgBB	EN 13419-3	EN 13419- 1/2	ISO 16000-6	ISO 16000-3	3 jours	28 jours	N/A	N/A
CESAT	EN 13419-3	EN 13419- 1/2	ISO 16000-6	ISO 16000-3	24 heures (COV cancérigènes)	3 jours	28 jours	Mesure de l'intensité avec un Climpaq
M1	EN 13419-3	EN 13419- 1/2	ISO 16000-6	ISO 16000-3 / ENV 717-1	28 jours	N/A	N/A	Mesure de l'acceptabilité avec un Climpaq
ICL	EN 13419-3	EN 13419- 1/2	ISO 16000-6	ISO 16000-3	3 jours	10 jours	28 jours	Mesure de l'intensité et de l'acceptabilité avec un Climpaq
LQAI	EN 13419-3	EN 13419-1	ISO 16000-6	Méthode propre au label	3 jours	28 jours	N/A	N/A
Natureplus	EN 13419-3	EN 13419-1 / ENV 717-1	ISO 16000-6	ENV 717-1	24 heures (COV cancérigènes)	3 ou 28 jours	28 jours (moquette et mesure de la moyenne des COV uniquement)	Test avec un desiccateur
Blue angel	EN 13419-3	EN 13419-1	ISO 16000-6	ISO 16000-3	3 jours	28 jours	N/A	N/A
Austrian Ecolabel	EN 13419-3	EN 13419-1	ISO 16000-6	ISO 16000-6	24 heures	28 jours	N/A	N/A
GUT	EN 13419-3	EN 13419-1	ISO 16000-3/6	ISO 16000-3	3 jours	N/A	N/A	Test avec un desiccateur
EMICODE EC1	EN 13419-3	EN 13419-1 (minimum 100 litres)	ISO 16000-6	ISO 16000-3	24 heures (COV cancérigènes)	10 jours	N/A	N/A

Tableau A4-2 : Procédures d'essais et normes sur lesquelles les labels sont basés (ECA rapport 24 2005)

	Définition des COVT	Souils de COVT telérés	Seuils pour les composés	Seuils pour les COV
	appliqués	Seulis de COVI toleres	carbonylés	cancérigènes
AgBB	ISO 16000-6	10 mg/m ³ (3 jours) 1 mg/m ³ (28 jours)	120 µg/m ³ (28 jours)	10 μg/m ³ (3 jours) 1 μg/m ³ (28 jours)
CESAT	ISO 16000-6	5000 μg/m ³ (3 jours) 200 μg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 10 µg/m ³ (28 jours)	(ECA rapport 18 1997)
M1	ISO 16000-6	200 µg/m ² /h (28 jours)	Formaldéhyde : 50 µg/m ² /h (28 jours)	$5 \mu g/m^2/h$ (28 jours)
ICL	non renseigné	0,5 fois le seuil d'olfaction ou d'irritation pour les COVT	0,5 fois le seuil d'olfaction ou d'irritation	Inférieur à la limite de détection (toutes les mesures)
LQAI	(ECA rapport 19 1997)	5000 μg/m ² /h (3 jours) 200 μg/m ² /h (28 jours)	Formaldéhyde : 10 µg/m ³ (28 jours)	(ECA rapport 18 1997)
Natureplus (cas du linoleum et de la moquette)	(ECA rapport 18 1997)	200 ou 300 µg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 36 µg/m ³ (après 3 et 28 jours)	$1 \ \mu g/m^3$ (24 heures)
Blue angel (cas du revetement de sol)	ISO 16000-6 modifiée	1200 μg/m ³ (3 jours) 360 μg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : 60 µg/m ³ (28 jours)	10 μg/m ³ (3 jours) 1 μg/m ³ (28 jours)
Austrian Ecolabel (cas du revetement de sol)	(ECA rapport 18 1997)	380 µg/m²/h (28 jours)	Hexanal : $70 \ \mu g/m^2/h$ Nonanal : $20 \ \mu g/m^2/h$	Aucun
GUT	(ECA rapport 18 1997)	300 µg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde : $10 \mu g/m^3$ (3 jours)	Inférieur à la limite de détection (3 jours)
EMICODE EC1	ISO 16000-6 modifiée	500 μg/m ³ (28 jours)	Formaldéhyde et acétaldéhyde : 50 µg/m ³ (24 heures)	Dépend du COV

Tableau A4-3 : Méthodes d'évaluations des émissions (ECA rapport 24 2005)

Annexe 5 : Théorie du prélèvement par diffusion moléculaire

Le débit d'échantillonnage d'un préleveur passif dépend de sa géométrie ainsi que du coefficient de diffusion moléculaire du composé cible dans l'air. Cette annexe présente la théorie du prélèvement passif dans le cas d'un tube à diffusion axiale et dans le cas d'un tube à diffusion radiale.

Le flux unidirectionnel d'un composé gazeux (F en $\mu g/m^2/s$) dans une colonne d'air s'écrit :

$$F = -D \times \frac{\partial C}{\partial x}$$
 Équation A5-1

où *D* est le coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air en m²/s, *C* la concentration du composé dans la colonne d'air en $\mu g/m^3$ et $\frac{\partial C}{\partial x}$ le gradient de concentration du composé le long du parcours de diffusion *l*.

L'équation décrivant la variation temporelle de la concentration dans l'échantillonneur passif est donnée par la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$
 Équation A5-2

où t est la durée d'échantillonnage en secondes.

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

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = 0$$
 Équation A5-3

La masse 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 les relations suivantes :

$$m = F \times S \times t$$
 Équation A5-4

$$\frac{dm}{dt} = -DS\frac{dC}{dl}$$
Équation A5-5

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

Par intégration des équations ci-dessus, la masse de composé piégée peut être calculée :

$$m = D \times \frac{S}{I} \times (C - C_a) \times t$$
 Équation A5-6

où C_a est la concentration du composé gazeux au voisinage de la surface d'échantillonnage (μ g/m³) et *C* est la concentration du composé gazeux dans l'air ambiant (μ g/m³).

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 devient :

$$m = D \times \frac{S}{I} \times C \times t$$
 Équation A5-7

A partir de cette équation, il est alors possible de calculer le débit d'échantillonnage $D_{\acute{e}ch}$ (m³/s) :

$$D_{\acute{e}ch} = \frac{DS}{I} = \frac{m}{C \times t}$$
 Équation A5-8

Échantillonneur axial, la surface de piégeage est définie comme étant πr^2 , avec *r* le rayon interne du cylindre (Figure A5-1). La quantité de polluant collectée par un échantillonneur à symétrie axiale est alors calculée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dm}{dt} = -\mathbf{D} \times \mathbf{\pi} \times \mathbf{r}^2 \frac{dC}{dl}$$
Équation A5-9

L'intégration de cette relation donne :

$$m = D \times \frac{\pi r^2}{l} \times C \times t$$
 Équation A5-10

Le débit d'échantillonnage pour un échantillonneur axial s'écrit alors :

$$\mathbf{D}_{\text{\acute{e}ch}} = \mathbf{D} \frac{\pi \times \mathbf{r}^2}{\mathbf{l}} = \frac{\mathbf{m}}{\mathbf{C} \times \mathbf{t}}$$
 Équation A5-11

Les débits d'échantillonnage sont déterminés en laboratoire en exposant les tubes à des concentrations connues des composés ciblés pour un temps d'exposition donné.



Figure A5-1 : Schéma de principe de la diffusion à travers un tube axial

Échantillonneur à symétrie radiale, la surface d'échantillonnage correspond à l'aire d'un cylindre à savoir $2\pi hr$ où h et r sont respectivement la longueur et le rayon du corps diffusif (Figure A5-2) et l'équation dérivée de la loi de Fick devient :

$$\frac{dm}{dt} = -D2\pi hr \frac{dC}{dr}$$
 Équation A5-12

L'intégration de cette relation du rayon r à celui de la surface adsorbante r_a conduit à :

$$m = -D \quad \frac{2\pi h}{\ln \frac{r}{r_a}} \times (C - C_a) \times t$$
 Équation A5-13



Figure A5-2 : 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. 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 $(r - r_a)$ mais à $(r_d - r_a)$ 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 :

$$D_{\acute{e}ch} = D \times \frac{2\pi r}{\ln \frac{r_d}{r_a}} \times \theta = \frac{m}{C \times t}$$
 Équation A5-14

Les débits d'échantillonnage sont déterminés en laboratoire en exposant les tubes à des concentrations connues des composés ciblés pour un temps d'exposition donné.

Mesures de concentration - Lors d'une mesure sur site, la concentration d'un composé est donc obtenue à partir de la masse de composé adsorbée dans le tube (de géométrie axiale ou radiale) et du débit d'échantillonnage de ce composé qui a été préalablement déterminé expérimentalement en laboratoire.

La concentration du composé ciblé est donc calculée à partir de la masse prélevée (m) et des valeurs connues de débit d'échantillonnage et de temps de prélèvement (t) :

$$C = \frac{m}{D_{ech} \times t}$$
 Équation A5-15

Annexe 6 : Dépendance de la réponse du PFS-DNPH avec la hauteur de prélèvement

Cette annexe présente des mesures qui ont été réalisées afin de vérifier s'il est possible d'échantillonner les émissions d'un matériau en se plaçant dans des conditions opératoires proches de celles proposées par Shinohara et *al.* (2007), soit avec une hauteur de prélèvement très faible afin que l'émission soit limitée par le transfert de masse dans le matériau. Shinohara et *al.* (2007) indiquent que dans cette configuration l'émission du matériau peut être directement déterminée à partir du flux de prélèvement sans étalonnage du PFS.

Une représentation qualitative de la variation de m/t en fonction de la hauteur de prélèvement est présentée sur la figure A6-1. Le régime d'émissions limitées par la diffusion dans l'air a été mis en évidence par Blondel (2010). En effet, des expériences ont été effectuées par afin de déterminer la hauteur de prélèvement minimale à utiliser pour s'assurer que l'émission soit limitée par la diffusion dans l'air. Ces expériences ont porté sur 4 matériaux dont les taux d'émission en formaldéhyde étaient compris entre 21,8 μ g/m²/h et 251,4 μ g/m²/h. Les résultats obtenus ont montré une relation linéaire entre la masse de formaldéhyde collectée et l'inverse de la longueur de diffusion pour des hauteurs de prélèvement supérieures à 10 - 15 mm.



Figure A6-1 : Régimes d'émission d'un matériau

Par contre, l'existence d'un régime d'émissions limitées par le transfert de masse dans le matériau, hypothèse sur laquelle les PFS de Shinohara et *al.* (2007) sont basés, n'a pas été mis en évidence. Des séries de prélèvements supplémentaires ont été effectuées dans le cadre du projet de master de Thomas Fagniez, en parallèle à cette thèse, afin de confirmer que le régime d'émissions limitées par le transfert de masse dans le matériau n'est pas observé expérimentalement.

Des séries de mesures ont été réalisées à des longueurs de prélèvement de 4, 6, 10, 15, 20, 30, 40, 50 et 60 mm sur 3 matériaux différents : une dalle de plafond, une plaque de bois aggloméré et une plaque de contreplaqué mélaminé en exposant 5 PFS-DNPH sur le premier matériau et 2 PFS-DNPH sur les deux derniers pour chaque hauteur de prélèvement. La procédure de mesure est identique à celle décrite dans le chapitre 2, section II. Les taux d'émission moyens en formaldéhyde de ces matériaux, mesurés par la méthode de la chambre d'essai d'émission, sont de 4 μ g/m²/h pour l'OSB, 52 μ g/m²/h pour la dalle de plafond et 102 μ g/m²/h pour le bois aggloméré.

Les résultats sont présentés sur la figure A6-2 pour la dalle de plafond. Des résultats similaires ont été obtenus pour les 2 autres matériaux et ne sont pas présentés dans cette annexe. La figure A6-2 présente les masses de formaldéhyde collectées en fonction de la hauteur de prélèvement ou de l'inverse de la hauteur, avec une précision à 1σ (N= 5). Une comparaison des figures A6-1 et A6-2 montre que le régime d'émissions limitées par la diffusion dans l'air est bien observé pour une hauteur de prélèvement supérieure à 15 mm, cohérent avec les résultats de Blondel (2010).

Par contre, le régime d'émissions limitées par le transfert de masse à l'intérieur du matériau n'est pas observé jusqu'à une hauteur minimum de 4 mm, en désaccord avec l'hypothèse posée par Shinohara et *al.* (2007) qui considère un régime d'émission constant en dessous d'une hauteur limite d'environ 10 mm. Ces expériences suggèrent qu'utiliser une hauteur de prélèvement inférieure à 10 mm ne permet pas de déduire directement l'émission du matériau à partir du flux d'échantillonnage.



Figure A6-2 : Figure du haut : m/t en fonction de la hauteur de prélèvement pour la dalle de plafond. Figure du bas : m/t en fonction de l'inverse de la hauteur de prélèvement. Les barres d'erreur représentent la précision à 1σ.

Annexe 7 : Analyse des prélèvements sur cartouches ou filtres de 2,4-DNPH par HPLC-UV

Cette annexe présente la procédure d'extraction et d'analyse des hydrazones, le produit de la réaction entre un aldéhyde ou une cétone avec la 2,4-DNPH, à partir d'un prélèvement actif effectué sur une cartouche (Chapitre 1, section II-1-3) ou un filtre (prélèvement passif avec le PFS-DNPH).

Suite à un prélèvement actif, le contenu de la cartouche est élué avec 3 ml d'acétonitrile. Par contre, suite à un prélèvement passif, les filtres des PFS sont placés dans un tube à essai en verre ambré, élué avec 4 mL d'acétonitrile et agité pendant une minute au vortex.

Les éluats sont ensuite analysés par une HPLC (Waters 2695) couplée à un détecteur UV (Waters 2484). Les hydrazones sont analysées à une longueur d'onde de 365 nm. Un volume de 20 μ l de la solution d'extraction est injecté à l'aide d'une microseringue dans une colonne chromatographique en phase inverse C₁₈ (Restek ultra C₁₈, 250 x 4,6 mm).

L'élution débute avec un mélange ternaire acétonitrile - tétrahydrofurane - eau (30 % - 20 % - 50 %), évoluant durant 15 minutes pour atteindre un mélange ternaire acétonitrile - tétrahydrofurane - eau de 65 %, 5 % et 30 % (Tableau A7-1). Au bout de 21 minutes, ce gradient revient à son mélange initial. Le débit d'élution est de 1,5 mL/min.

Temps (minutes)	% Acétonitrile	% THF	% Eau
0	30	20	50
15	65	5	30
21	65	5	30
22	30	20	50
25	30	20	50

Tableau A7-1 : Conditions chromatographiques utilisées pour l'analyse des aldéhydes en HPLC

Un exemple de chromatogramme est présenté sur la figure A7-1 :



Figure A7-1 : Chromatogramme HPLC d'un PFS-DNPH exposé sur une durée de 6 heures. Le formaldéhyde est détecté à 4,7 min et l'acétaldéhyde à 5,8 min. Les aires observées sur ce chromatogramme correspondent à des émissions de 44,3 et 138,9 μg/m²/h pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde respectivement.

Les temps de rétention des COV étudiés dans ce travail sont égaux à 4,7 min pour le formaldéhyde et 5,8 min pour l'acétaldéhyde.

Annexe 8 : Préparation de la solution de 2,4-DNPH par la méthode de Zhou et *al.* (1990)

Matériel

Fiole jaugée de 20, 50 et 100 mL Plusieurs béchers (3 ou 4) Propipette Pipettes de 2, 10, et 20 mL (ou graduée) Ampoule à décanter

Réactifs

2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) (Fluka, Sigma-Aldrich, Autriche). Acide chlorhydrique à 5M (HCl) Acétonitrile Chloroforme Eau distillée

Préparation de la solution d'acide chlorhydrique à 5M

Verser 20 mL d'HCl à 37 % dans une fiole jaugée de 50 ml et compléter à l'eau distillée.

Préparation de la solution de 2,4-DNPH

Verser 4 ml d'acétonitrile dans une fiole jaugée de 20 mL, puis ajouter les 500 mg de 2,4-DNPH puis compléter avec l'HCL 5M (4:1 en volume HCl-acétonitrile).

Dissoudre la 2,4-DNPH par passage aux ultrasons pour une durée de 15 minutes.

Purifier la solution par deux extractions successives à l'aide d'une ampoule à décanter avec 10 mL de chloroforme.

Placer 12 mL de solution purifiée dans une fiole de 100 mL et compléter le volume avec de l'eau distillée.

Annexe 9 : Exemple de mesure du taux de renouvellement de l'air

Cette annexe présente un exemple de la mesure d'une décroissance temporelle en CO_2 qui permet le calcul du taux de renouvellement de l'air dans une pièce. La figure A9-1 (gauche) présente l'évolution du rapport de mélange en CO_2 en fonction du temps après une injection de CO_2 au centre de la pièce. La figure A9-1 (droite) présente le logarithme népérien du rapport de mélange en CO_2 (auquel a été soustrait le rapport de mélange en CO_2 dans l'air extérieur au bâtiment C_b (environ 500 ppm)). Le taux de renouvellement de l'air obtenu dans cet exemple est de 0,28 h⁻¹.



Figure A9-1 : Décroissance temporelle du CO₂ (gauche) et décroissance temporelle du logarithme népérien du rapport de mélange en CO₂ (droite)

Annexe 10 : Résultats obtenus lors de la campagne de mesures au sein des logements neufs sur les sites de Lille, Loos et Grande-Synthe

Les résultats des mesures réalisées sur les sites de Lille, Loos et Grande-Synthe sont présentés en détails dans les tableaux A10-1 à A10-20 et figures A10-1 à A10-20. Ces mesures ont été rapidement discutées dans le chapitre 3 afin de souligner la cohérence des observations réalisées dans l'ensemble des appartements.

Tableau A10-1 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B31 de Lille

Support	Taux d'émission Surface		Émission totale	Contribution (%)	
Support	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	5,7	27,1	154,5	33,3	32,7
Plafond	2,4	28,6	68,6	14,8	14,5
Mur isolé	6,9	9,0	62,1	13,4	13,1
Sol séjour (parquet)	2,2	21,5	47,3	10,2	10,0
Cloison	5,8	7,3	42,3	9,1	9,0
Radiateur/chaudière (métal)	2,6	9,2	23,9	5,2	5,1
Gaine technique	5,5	3,9	21,5	4,6	4,5
Porte	5,3	3,5	18,6	4,0	3,9
Plinthe séjour (bois)	23,0	0,6	13,8	3,0	2,9
Menuiserie fenêtre (PVC)	3,6	2,0	7,2	1,6	1,5
Encadrement porte	3,6	1,0	3,6	0,8	0,8
Sol cuisine + plinthe (carrelage)	< LD	7,7	9,2		2,0

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-1 : Lille B31. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Tableau A10-2 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B31 de Lille

Support	Taux d'émission Surface		Émission	Contribution (%)	
	(µg/m²/h)	(m²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	6,4	28,6	183,0	33,4	26,1
Mur enduit	4,9	27,1	133,3	24,4	19,0
Radiateur/chaudière (métal)	9,0	9,2	82,9	15,1	11,8
Mur isolé	5,8	9,0	51,8	9,5	7,4
Cloison	5,4	7,3	39,1	7,1	5,6
Gaine technique	6,1	3,9	23,9	4,4	3,4
Encadrement porte	23,8	1,0	23,8	4,3	3,4
Menuiserie fenêtre (PVC)	4,9	2,0	9,7	1,8	1,4
Sol séjour (parquet)	< LD	21,5	98,9		14,1
Sol cuisine + plinthe (carrelage)	< LD	7,7	35,4		5,1
Porte	< LD	3,5	16,1		2,3
Plinthe séjour (bois)	< LD	0,6	2,8		0,4

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-2 : Lille B31. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Tableau A10-3 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B41 de Lille

Support	Taux d'émission	Surface Émission totale		Contribution (%)	
	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	9,9	25,6	253,4	29,7	29,4
Mur isolé	9,4	17,2	161,7	18,9	18,8
Sol séjour (parquet)	6,0	20,3	121,8	14,3	14,1
Plafond	3,0	26,3	78,9	9,2	9,2
Mur enduit	4,5	10,8	48,6	5,7	5,6
Gaine technique	6,4	6,5	41,6	4,9	4,8
Radiateur/chaudière (métal)	5,0	7,5	37,5	4,4	4,4
Menuiserie fenêtre (PVC)	NA	2,0			
Plinthe séjour (bois)	17,7	1,3	23,0	2,7	2,7
Baguette murale (bois)	45,6	0,4	18,2	2,1	2,1
Porte placard	4,9	3,4	16,7	2,0	1,9
Porte palier	5,4	1,9	10,3	1,2	1,2
Porte entre pièces	4,8	1,9	9,1	1,1	1,1
Coffret électrique (métal)	4,0	1,4	5,6	0,7	0,7
Encadrement porte	8,7	0,3	2,6	0,3	0,3
Sol cuisine + Plinthe (carrelage)	< LD	6,7	8,0		0,9

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-3 : Lille B41. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-4 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B41 de Lille

Support	Taux	Surface (m ²)	Émission totale (µg/h)	Contribution (%)	
	d'émission (µg/m²/h)			Sans LD*	Avec LD*
Plafond	< LD	26,3	121,0		19,7
Cloison	< LD	25,6	117,8		19,2
Sol séjour (parquet)	< LD	20,3	93,4		15,2
Mur isolé	< LD	17,2	79,1		12,9
Mur enduit	< LD	10,8	49,7		8,1
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	7,5	34,5		5,6
Sol cuisine + Plinthe (carrelage)	< LD	6,7	30,8		5,0
Gaine technique	< LD	6,5	29,9		4,9
Porte placard	< LD	3,4	15,6		2,5
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	2	9,2		1,5
Porte palier	< LD	1,9	8,7		1,4
Porte entre pièces	< LD	1,9	8,7		1,4
Coffret électrique (métal)	< LD	1,4	6,4		1,0
Plinthe séjour (bois)	< LD	1,3	6,0		1,0
Baguette murale (bois)	< LD	0,4	1,8		0,3
Encadrement porte	< LD	0,3	1,4		0,2

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-4 : Lille B41. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Tableau A10-5 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B11 de Loos (1^{ère} série de mesures)

Support	Taux d'émission	Surface Émission totale		Contribution (%)	
	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur isolé	10,3	13,9	143,2	22,3	22,0
Cloison	4,6	28,2	129,7	20,2	19,9
Plafond	3,3	31,3	103,3	16,1	15,9
Sol séjour (PVC)	2,1	23,5	49,4	7,7	7,6
Mur enduit	3,0	15,7	47,1	7,3	7,2
Mur enduit (récent)	41,7	1,1	45,9	7,2	7,0
Meuble cuisine (bois)	6,0	5,4	32,4	5,1	5,0
Baguette murale (bois)	33,4	0,8	26,7	4,2	4,1
Gaine technique	9,3	2,8	26,0	4,1	4,0
Sol cuisine (PVC)	2,7	7,8	21,1	3,3	3,2
Cloison enduit (récent)	30,2	0,2	6,0	0,9	0,9
Plinthe (PVC)	3,1	1,6	5,0	0,8	0,8
Porte laquée	1,7	1,1	1,9	0,3	0,3
Carrelage mural	2,1	0,8	1,7	0,3	0,3
Menuiserie fenêtre (PVC)	1,3	1,2	1,6	0,2	0,2
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	7,6	9,1		1,4
Évier (inox)	< LD	1,2	1,4		0,2

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-5 : Loos B11. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-6 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B11 de Loos (1^{ère} série de mesures)

Support	Taux	Taux d'émission (μg/m ² /h) Surface	Émission totale (µg/h)	Contribution (%)	
	d'émission (µg/m²/h)			Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	16,0	15,7	251,2	41,9	26,6
Plafond	5,4	31,3	169,0	28,2	17,9
Mur isolé	8,0	13,9	111,2	18,5	11,8
Gaine technique	6,3	2,8	17,6	2,9	1,9
Mur enduit (récent)	12,0	1,1	13,2	2,2	1,4
Porte laquée	11,0	1,1	12,1	2,0	1,3
Plinthe (PVC)	6,5	1,6	10,4	1,7	1,1
Menuiserie fenêtre (PVC)	7,8	1,2	9,4	1,6	1,0
Baguette murale (bois)	5,4	0,8	4,3	0,7	0,5
Cloison enduit (récent)	8,7	0,2	1,7	0,3	0,2
Cloison	< LD	28,2	129,7		13,8
Sol séjour (PVC)	< LD	23,5	108,1		11,5
Sol cuisine (PVC)	< LD	7,8	35,9		3,8
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	7,6	35,0		3,7
Meuble cuisine (bois)	< LD	5,4	24,8		2,6
Évier (inox)	< LD	1,2	5,5		0,6
Carrelage mural	< LD	0,8	3,7		0,4

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-6 : Loos B11. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.
Tableau A10-7 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B24 de Loos (1^{ère} série de mesures)

Support	Taux d'émission	Surface	Émission totale	Contrib	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	5,0	25,4	127,0	32,1	30,1
Mur isolé	4,0	14,1	56,4	14,3	13,4
Mur enduit (récent)	65,7	0,7	46,0	11,6	10,9
Plafond	1,4	31,4	44,0	11,1	10,4
Mur enduit	2,6	16,1	41,9	10,6	9,9
Sol séjour (PVC)	1,3	23,6	30,7	7,8	7,3
Gaine technique	6,5	2,8	18,2	4,6	4,3
Meuble cuisine (bois)	3,3	5,4	17,8	4,5	4,2
Baguette murale (bois)	19,2	0,7	13,4	3,4	3,2
Sol cuisine (PVC)	< LD	7,8	9,4		2,2
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	7,6	9,1		2,2
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	2,3	2,8		0,7
Plinthe (PVC)	< LD	1,5	1,8		0,4
Évier (inox)	< LD	1,2	1,4		0,3
Porte laquée	< LD	1,1	1,3		0,3
Carrelage mural	< LD	0,8	1,0		0,2



Figure A10-7 : Loos B24. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Tableau A10-8 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B24 de Loos (1^{ère} série de mesures)

	Taux	Surface	Émission	Contrib	ution (%)
Support	d'émission (µg/m²/h)	(m ²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	6,6	16,1	105,6	91,7	15,3
Porte laquée	5,7	1,1	6,2	5,4	0,9
Mur enduit (récent)	4,8	0,7	3,4	2,9	0,5
Plafond	< LD	31,4	144,4		21,0
Cloison	< LD	25,4	116,8		17,0
Sol séjour (PVC)	< LD	23,6	108,6		15,8
Mur isolé	< LD	14,1	64,9		9,4
Sol cuisine (PVC)	< LD	7,8	35,9		5,2
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	7,6	35,0		5,1
Meuble cuisine (bois)	< LD	5,4	24,8		3,6
Gaine technique	< LD	2,8	12,9		1,9
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	2,3	10,6		1,5
Plinthe (PVC)	< LD	1,5	6,9		1,0
Évier (inox)	< LD	1,2	5,5		0,8
Carrelage mural	< LD	0,8	3,7		0,5
Baguette murale (bois)	< LD	0,7	3,2		0,5

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-8 : Loos B24. A : taux d'émission en CH₃CHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Tableau A10-9 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement B25 de Loos (1^{ère} série de mesures)

Support	Taux d'émission	Surface	Émission totale	Contribu	tion (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD	Avec LD
Mur isolé	10,4	20,1	209,0	34,8	33,8
Cloison	7,2	21,8	157,0	26,1	25,4
Meuble cuisine (bois)	13,8	5,3	73,1	12,2	11,8
Plafond	1,6	32,9	52,6	8,8	8,5
Sol séjour (PVC)	1,8	25,6	46,1	7,7	7,5
Mur enduit	2,7	8,5	23,0	3,8	3,7
Baguette murale (bois)	23,7	0,7	16,6	2,8	2,7
Sol cuisine (PVC)	1,2	7,3	8,8	1,5	1,4
Mur enduit (récent)	41,0	0,2	8,2	1,4	1,3
Gaine technique	7,9	0,6	4,7	0,8	0,8
Évier (inox)	1,5	1,2	1,8	0,3	0,3
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	8,4	10,1		1,6
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	2,6	3,1		0,5
Plinthe (PVC)	< LD	1,3	1,6		0,3
Porte laquée	< LD	1,1	1,3		0,2
Carrelage mural	< LD	0,8	1,0		0,2

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-9 : Loos B25. A : taux d'émission en HCHO. B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées (taux d'émission x surface métrée). Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-10 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement B25 de Loos (1^{ère} série de mesures)

Support	Taux d'émission	Surface	Émission totale	Contribu	tion (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit (récent)	8,3	0,2	1,7	100,0	0,3
Plafond	< LD	32,9	151,3		23,7
Sol séjour (PVC)	< LD	25,6	117,8		18,5
Cloison	< LD	21,8	100,3		15,7
Mur isolé	< LD	20,1	92,5		14,5
Mur enduit	< LD	8,5	39,1		6,1
Radiateur/chaudière (métal)	< LD	8,4	38,6		6,1
Sol cuisine (PVC)	< LD	7,3	33,6		5,3
Meuble cuisine (bois)	< LD	5,3	24,4		3,8
Menuiserie fenêtre (PVC)	< LD	2,6	12,0		1,9
Plinthe (PVC)	< LD	1,3	6,0		0,9
Évier (inox)	< LD	1,2	5,5		0,9
Porte laquée	< LD	1,1	5,1		0,8
Carrelage mural	< LD	0,8	3,7		0,6
Baguette murale (bois)	< LD	0,7	3,2		0,5
Gaine technique	< LD	0,6	2,8		0,4





Tableau A10-11 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement 13 de Loos (2nd série de mesures)

Gunnant	Taux d'émission	Surface	Émission totale	Contrib	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	(µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	1,8°	36,9	66,4	48,5	26,6
Meuble cuisine (bois)	4,2 [°]	5,8	24,4	17,8	9,7
Sol (cuisine)	1,4 ^a	11,9	16,7	12,2	6,7
Gaine technique	2,9°	4,3	12,5	9,1	5,0
Porte placard	1,9°	5,6	10,6	7,8	4,3
Mur enduit (récent)	5,8°	1,1	6,4	4,7	2,6
Mur enduit	< LD ^a	39,5	47,4		19,0
Sol (séjour)	< LD ^a	24,8	29,8		11,9
Cloison	< LD ^a	23,7	28,4		11,4
Mur isolé	< LD ^a	4,4	5,3		2,1
Portes (2)	< LD ^a	1,8	2,2		0,9

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-11 : Loos 13. A : taux d'émission en HCHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-12 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement 13 de Loos (2nd série de mesures)

Summert	Taux d'émission	Surface	Émission	Contribu	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	4,9 ^a	39,5	191,6	100,0	25,7
Plafond	< LD ^a	36,9	169,7		22,8
Sol (séjour)	< LD ^a	24,8	114,1		15,3
Cloison	< LD ^a	23,7	109,0		14,6
Sol (cuisine)	< LD ^a	11,9	54,7		7,3
Meuble cuisine (bois)	< LD ^a	5,8	26,7		3,6
Porte placard	< LD ^a	5,6	25,8		3,5
Mur isolé	< LD ^a	4,4	20,2		2,7
Gaine technique	< LD ^a	4,3	19,8		2,7
Portes (2)	< LD ^a	1,8	8,3		1,1
Mur enduit (récent)	< LD ^a	1,1	5,1		0,7

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-12 : Loos 13. A : taux d'émission en CH_3CHO . Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH_3CHO . Tableau A10-13 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement 23 de Loos (2nd série de mesures)

	Tour d'émission	Surface	Émission totalo	Contribution (%)	
Support	(μg/m ² /h)	(μg/m²/h) (m²)		Sans LD*	Avec LD*
Plafond	2,4 ^a	36,9	88,6	26,7	25,2
Mur enduit	1,7 ^a	39,6	67,3	20,3	19,2
Cloison	2,3 ^a	23,7	54,5	16,4	15,5
Porte placard	9,3	5,6	52,1	15,7	14,8
Sol (séjour)	1,4 ^a	24,8	34,7	10,5	9,9
Meuble cuisine (bois)	2,6	5,8	15,1	4,5	4,3
Gaine technique	4,0	2,2	8,8	2,7	2,5
Mur enduit (récent)	6,6	0,9	5,9	1,8	1,7
Portes (2)	2,5 °	1,8	4,5	1,4	1,3
Sol (cuisine)	< LD ^a	11,9	14,3		4,1
Mur isolé	< LD ^a	4,4	5,3		1,5

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-13 : Loos 23. A : taux d'émission en HCHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-14 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement 23 de Loos (2nd série de mesures)

Summart	Taux d'émission	Surface	Émission	Contrib	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Porte placard	13,9	5,6	77,9	95,0	10,0
Mur enduit (récent)	4,6	0,9	4,1	5,0	0,5
Mur enduit	< LD ^a	39,6	182,2		23,4
Plafond	< LD ^a	36,9	169,7		21,8
Sol (séjour)	< LD ^a	24,8	114,1		14,7
Cloison	< LD ^a	23,7	109,0		14,0
Sol (cuisine)	< LD ^a	11,9	54,7		7,0
Meuble cuisine (bois)	< LD	5,8	26,7		3,4
Mur isolé	< LD ^a	4,4	20,2		2,6
Gaine technique	< LD	2,2	10,1		1,3
Portes (2)	< LD ^a	1,8	8,3		1,1

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-14 : Loos 23. A : taux d'émission en CH₃CHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO. Tableau A10-15 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement 33 de Loos (2nd série de mesures)

	Tour d'émission	Curfooo	Émission totalo	Contribution (%)	
Support	(μg/m ² /h)	(m ²)	emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Plafond	2,1 ^ª	36,9	77,5	77,4	32,9
Mur enduit (récent)	8,2	1,6	13,1	13,1	5,6
Mur isolé	1,2 ^ª	4,4	5,3	5,3	2,2
Gaine technique	1,9	2,2	4,2	4,2	1,8
Mur enduit	< LD ^a	39,0	46,8		19,9
Sol (séjour)	< LD ^a	24,8	29,8		12,7
Cloison	< LD ^a	23,7	28,4		12,1
Sol (cuisine)	< LD ^a	11,9	14,3		6,1
Meuble cuisine (bois)	< LD ^a	5,8	7,0		3,0
Porte placard	< LD	5,6	6,7		2,9
Portes (2)	< LD	1,8	2,2		0,9

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-15 : Loos 33. A : taux d'émission en HCHO des différentes surfaces identifiées. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Tableau A10-16 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement 33 de Loos (2nd série de mesures)

Summart	Taux d'émission	Surface	Émission	Contribu	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	14,9 ^ª	39	580,3	96,6	51,5
Mur isolé	7,0°	4,4	20,2	3,4	1,8
Plafond	< LD ^a	36,9	169,7		15,1
Sol (séjour)	< LD ^a	24,8	114,1		10,1
Cloison	< LD ^a	23,7	109,0		9,7
Sol (cuisine)	< LD ^a	11,9	54,7		4,9
Meuble cuisine (bois)	< LD	5,8	26,7		2,4
Porte placard	< LD	5,6	25,8		2,3
Gaine technique	< LD	2,2	10,1		0,9
Portes (2)	< LD ^a	1,8	8,3		0,7
Mur enduit (récent)	< LD	1,6	7,4		0,7

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions ^b valeurs calculées en considérant un taux d'émission égal à la limite de détection de 1,2 μg/m²/h



Figure A10-16 : Loos 33. A : taux d'émission en CH₃CHO des différentes surfaces identifiées. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO. Tableau A10-17 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement 312 de Grande-Synthe

Support	Tour d'émission	Surface	Émission totale	Contribution (%)	
	(μg/m²/h)	(m ²)	emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Sol (PVC)	9,5 °	30,4	287,7	26,6	26,6
Mur enduit	9,8 ^a	25,8	252,0	23,3	23,3
Plafond	6,3 ^a	30,4	191,8	17,7	17,7
Cloison	8,9 ^ª	30,6	272,5	25,1	25,1
Gaine technique	12,4 [°]	2,9	35,3	3,3	3,3
Meuble cuisine (bois)	8,4	5,0	41,6	3,8	3,8
Portes (2)	3,0	1,0	2,9	0,3	0,3

^a Valeur moyenne des réplicas



Figure A10-17 : Grande-Synthe 312. A : taux d'émission en HCHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO.

Tableau A10-18 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement 312 de Grande-Synthe

Support	Taux d'émission	Surface	Émission	Contribu	ution (%)
Support	(µg/m²/h)	(m²)	totale (µg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	7,7 ^a	30,6	236,8	64,2	35,0
Mur enduit	4,9 [°]	25,8	118,7	32,2	17,6
Gaine technique	8,9 [°]	2,9	13,3	3,6	2,0
Sol (PVC)	< LD ^a	30,4	139,8		20,7
Plafond	< LD ^a	30,4	139,8		20,7
Meuble cuisine (bois)	< LD	5	23,0		3,4
Portes (2)	< LD	1	4,6		0,7

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-18 : Grande-Synthe 312. A : taux d'émission en CH₃CHO. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Tableau A10-19 : Taux d'émission en HCHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO dans le logement 322 de Grande-Synthe

Support	Taux d'émission (μg/m²/h)	Surface (m ²)	Émission totala	Contribution (%)	
			emission totale (μg/h)	Sans LD*	Avec LD*
Cloison	7,9 ^ª	30,6	241,7	32,7	32,7
Mur enduit	8,8°	25,8	227,0	30,7	30,7
Plafond	6,6ª	30,4	200,6	27,1	27,1
Sol (PVC)	1,3°	30,4	39,5	5,3	5,3
Gaine technique	6,4 ^a	2,9	18,6	2,5	2,5
Meuble cuisine (bois)	1,6	5,0	8,0	1,1	1,1
Portes (2)	3,6	1,0	3,6	0,5	0,5

^a Valeur moyenne des réplicas

*Sans LD : Contributions calculées sans prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD Avec LD : Prise en compte des surfaces dont le taux d'émission est inférieur à la LD pour le calcul des contributions



Figure A10-19 : Grande-Synthe 322. A : taux d'émission en HCHO des différentes surfaces identifiées. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en HCHO. Tableau A10-20 : Taux d'émission en CH₃CHO, surfaces métrées, émission totale de chaque surface (taux d'émission × surface métrée) et contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO dans le logement 322 de Grande-Synthe

Support	Taux d'émission (μg/m ² /h)	Surface (m ²)	Émission totale (µg/h)	Contribution (%)	
				Sans LD*	Avec LD*
Mur enduit	12,4 ^ª	25,8	319,9	51,7	40,9
Cloison	9,2 ^a	30,6	140,8	22,8	18,0
Plafond	7,1 ^ª	30,4	139,8	22,6	17,9
Gaine technique	5,9°	2,9	13,3	2,2	1,7
Portes (2)	5,4	1	4,6	0,7	0,6
Sol (PVC)	< LD ^a	30,4	139,8		17,9
Meuble cuisine (bois)	< LD	5	23,0		2,9

^a Valeur moyenne des réplicas



Figure A10-20 : Grande-Synthe 322. A : taux d'émission en CH₃CHO des différentes surfaces identifiées. Les valeurs indiquées en rouge représentent le nombre de réplicas effectués sur chaque surface. Les barres rouges indiquent les mesures extrêmes (min-max). B : contribution de chaque surface calculée à partir des taux d'émission mesurés et des surfaces métrées. Une valeur de taux d'émission égale à la limite de détection a été utilisée lorsque la valeur mesurée était inférieure à la LD. La valeur indiquée au-dessus de chaque barre représente la contribution de chaque surface à l'émission totale en CH₃CHO.

Annexe 11 : Analyse des cartouches carbograph 4 par TD-GC/FID-MS

La chaîne analytique (TD-GC/FID-MS) est composée d'un thermo-désorbeur (TD) qui permet une désorption thermique des COV piégés sur le carbograph 4, d'un chromatographe en phase gazeuse (GC) pour la séparation des COV, et d'un système de détection constitué d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la quantification et d'un spectromètre de masse (MS) pour l'identification.

Le thermodésorbeur est un module UNITY II commercialisé par la société MARKES®. Il permet la termo-désorption de la cartouche d'adsorbant et le piégeage des COV libérés à l'intérieur d'un tube refroidi à une température de -30°C par effet Peltier. La température de désorption a été fixée à 350°C, avec un gradient de chauffage de 24°C/s. Lorsque la température maximale est atteinte, elle est maintenue à cette valeur pendant 15 minutes afin de désorber la totalité des COV.

Le chromatographe est un modèle 7890A commercialisé par la société AGILENT®. Ce chromatographe est composé d'une colonne RTX®-1, contenant une phase stationnaire apolaire (diméthylpolysiloxane). La longueur de la colonne est de 105 m pour un diamètre interne de 0,32 mm. Le film de diméthylpolysiloxane a une épaisseur de 1,5 μ m. Le débit du gaz vecteur (He) est ajusté à 3 mL/min.

Durant l'analyse, le four du chromatographe est maintenu à une température initiale de 35°C pendant les cinq premières minutes. La température croît ensuite jusqu'à 135°C avec un gradient de chauffage de 1°C/min, puis jusqu'à 250°C avec un gradient de 5°C/min. La durée de l'analyse est de 135 minutes.

Le logiciel de traitement des données associé à l'instrument (MSD ChemStation) inclut un programme de reconnaissance des pics à partir des analyses par spectromètre de masse. Le tableau A11-1 et la figure A11-1 présentent un exemple de chromatogramme obtenu à partir d'une solution commerciale « Indoor Air Standard Japanese Mix » (référence Sigma-Aldrich : 4M7537-U).

соч	Dichloromethane	Éthanol	Acétone	2-propanol	1-propanol	2-butanone
Temps de rétention (min)	N/A	10,4	11,73	12,27	16,25	18,952
cov	Acétate d'éthyle	Hexane	Chloroforme	1,2-dichloroéthane	2,4-diméthylpentane	1,1,1-trichloroéthane
Temps de rétention (min)	21,35		21,75	24,66	24,98	25,78
соч	1-butanol	Benzène	Tétrachlorure de carbone	1,2-dichloropropane	Bromodichlorométhane	Trichloroéthylène
Temps de rétention (min)	27,39	27,83	28,51	31,72	32,74	33,01
cov	2,2,4-Triméthylpentane	Heptane	4-méthyl-2-pentanone	Toluène	Dibromochlorométhane	Acétate de butyle
Temps de rétention (min)	33,27	34,78	38,04	43,84	46,58	50,66
cov	Octane	Tétrachloroéthylène	Éthylbenzène	m-xylène	p-xylène	Styrène
Temps de rétention (min)	51,29	51,75	60,263	61,674		64,89
cov	o-Xylène	Nonane	(−)-α-Pinène	3-éthyltoluène	4-éthyltoluène	1,3,5-triméthylbenzène
Temps de rétention (min)	65,78	68,78	74,99	77,74	78,12	79,04
cov	2-éthyltoluène	(−)-β-Pinène	1,2,4-Triméthylbenzène	1,4-Dichlorobenzène	Décane	1,2,3-Triméthylbenzène
Temps de rétention (min)	80,86	82,07	83,35	85,37	85,82	88,08
cov	(R)-(+)-Limonène	Nonanal	Undécane	1,2,4,5-tétraméthylbenzène	Décanal	Dodécane
Temps de rétention (min)	90,21	99,55	101,98	103,60	112,32	113,34
cov	Tridécane	Tétradécane	Pentadécane	Hexadécane		
Temps de rétention (min)	119,34	123,64	127,03	130,00		

Tableau A11-1 : Liste des COV et temps de rétention observé pour la solution « Indoor Air Standard Japanese Mix »



Figure A11-1 : Chromatogramme de la solution « Indoor Air Standard Japanese Mix »

L'étalonnage de la chaine analytique a été effectué par dopage liquide de tubes contenant du carbograph 4. Le dopage liquide a été réalisé à l'aide de seringues de 1 et 5 μ L sur un injecteur liquide chauffé à 80°C et balayé par un débit de 10 - 20 mL/min d'hélium. La solution de dopage est une solution commerciale « Indoor Air Standard Japanese Mix ».

Résumé

Les atmosphères intérieures sont particulièrement riches en Composés Organiques Volatils (COV), avec des concentrations 2 à 10 fois supérieures à celles mesurées à l'extérieur. Bien que cette pollution représente un enjeu sanitaire majeur, la grande diversité des sources de COV impliquées et le manque d'outils pour la mesure in-situ des émissions de matériaux de construction rendent la mise en place de stratégies d'amélioration de la qualité de l'air intérieur difficile.

L'objectif principal de cette thèse a été de développer, de qualifier et d'utiliser des préleveurs passifs dans différents types de bâtiments afin de démontrer le potentiel de ces outils peu coûteux pour (i) la mesure in-situ des émissions en COV et (ii) l'évaluation de stratégies de réduction de cette pollution.

La première partie de ce travail a permis le développement et la qualification de trois préleveurs passifs pour la mesure des émissions d'aldéhydes (formaldéhyde et acétaldéhyde) et de composés aromatiques (BTEX, styrène et 1,2,4-triméthylbenzène). Les performances analytiques sont apparues suffisantes pour une application in-situ. Dans une seconde partie, le déploiement de ces préleveurs au sein de logements et d'établissements scolaires a permis de montrer le potentiel de ces nouveaux outils, ainsi que leurs limites, pour du diagnostic de sources d'émission en air intérieur.

Mots clés : qualité de l'air intérieur, composés organiques volatils, échantillonnage passif, taux d'émission, matériaux de construction et d'aménagement, mesures in-situ, logements, établissements scolaires, modèle d'équilibre des masses

Abstract

Indoor atmospheres are rich in volatile organic compounds (VOC), with indoor concentrations 2 to 10 times higher than outdoor concentrations. Even though indoor pollution is a sanitary topical issue, the wide diversity of VOC sources and the lack of tools for the measurement in-situ of the emissions from materials make difficult the application of strategies of VOC concentration reduction.

The main objectives of this thesis were to develop, to qualify and to use passive samplers into different type of buildings in order to demonstrate the potential of these cheap tools for (i) the measurement in-situ of VOC emissions and (ii) the evaluation of strategies of VOC concentration reduction.

The first part of this work allowed the development and the qualification of three passives samplers for the measurement of the emissions of aldehydes (formaldehyde and acetaldehyde) and aromatic compounds (BTEX, styrene and 1,2,4-trimethylbenzene). Analytical performances are adequate for a in-situ application. In a second part, the deployment of these samplers in accommodations and schools allowed to show the potential and limits of these tools for emissions sources diagnosis in indoor environments.

Key words : indoor air quality, volatil organic compounds, passive sampling, emission rate, building and furnishing materials, in-situ measurements, accommodations, schools, mass balance model