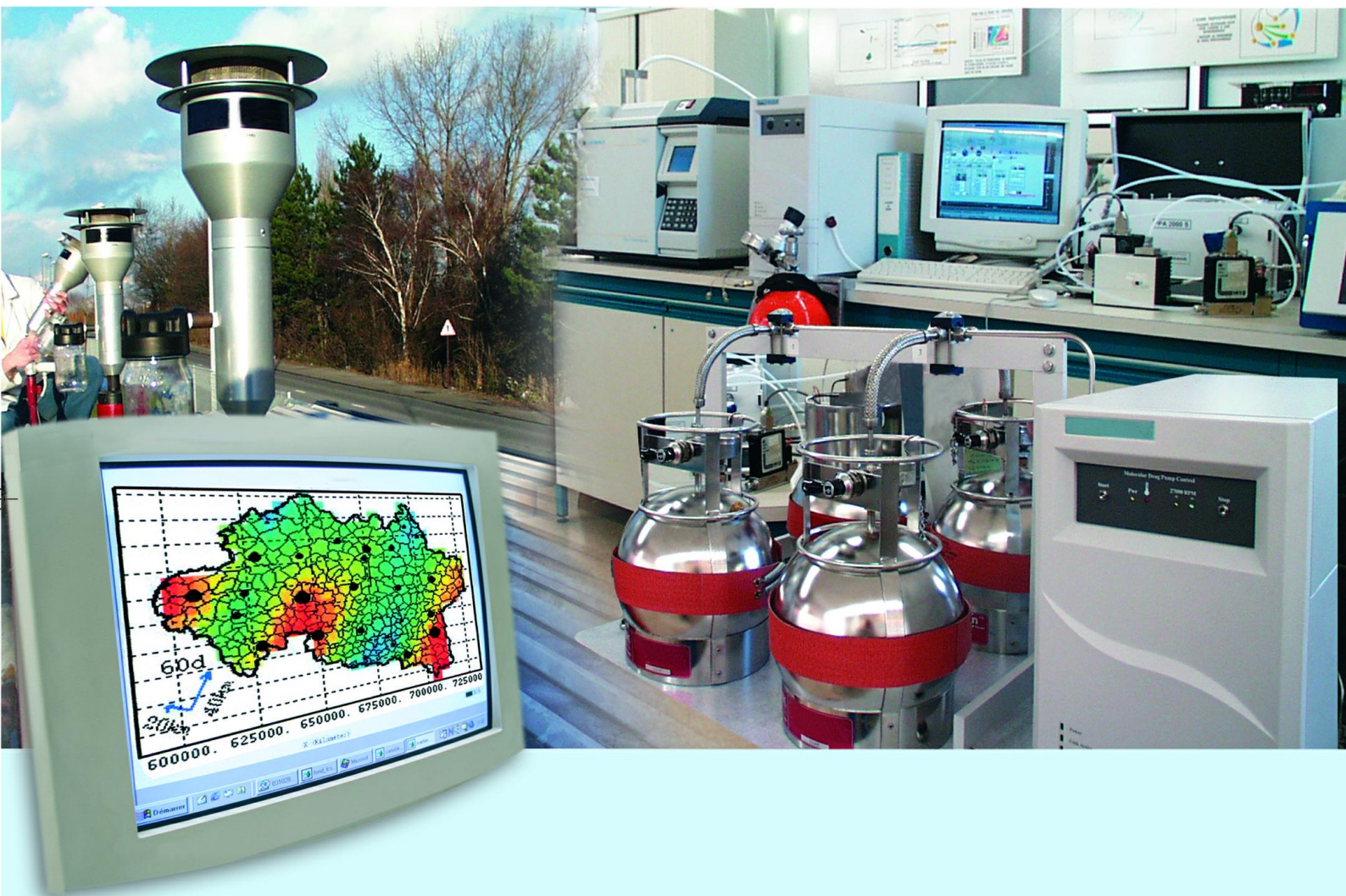




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Air intérieur – Etude 8/3

**L'acétaldéhyde : Métrologie et état des lieux des
niveaux de concentration en air intérieur**

Programme 2012

L. CHIAPPINI





PREAMBULE

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

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

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

Depuis 2008, le LCSQA a vu sa mission d'appui technique élargie dans le domaine de la qualité de l'air intérieur, afin de répondre aux préoccupations croissantes des pouvoirs publics et des AASQA dans ce domaine. Ces travaux sont également financés par la Direction Générale de la Prévention des Risques du MEDDE.



Caractérisation chimique des particules

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

L'acétaldéhyde : Métrologie et état des lieux des niveaux de concentration en air intérieur

Programme financé par la
Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC)

2012

L. CHIAPPINI

Ce document comporte 32 pages (hors couverture et annexes)

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Laura CHIAPPINI	Eva LEOZ-GARZIANDIA	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité CIME Direction des Risques Chroniques	Responsable du pôle CARA Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	5
LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES	6
1. INTRODUCTION.....	7
2. L'ACETALDEHYDE : SOURCES, IMPACT SANITAIRE.....	7
2.1 Introduction.....	7
2.2 Sources et surveillance de l'acétaldéhyde.....	8
2.2.1 Sources et concentrations en acétaldéhyde en air extérieur	8
2.2.2 Les sources d'acétaldéhyde en air intérieur.....	9
2.2.3 réglementation	10
2.3 Toxicité et exposition	11
3. PARTIE I : MESURE DE L'ACETALDEHYDE	11
3.1 Les méthodes indirectes.....	11
3.1.1 Les méthodes normalisées	11
3.1.2 Remarque concernant l'emploi des tubes passifs Radiello® et DSD-DNPH® pour la mesure de l'acétaldéhyde	14
3.1.3 Autres méthodes basées sur la dérivation de l'acétaldéhyde.....	15
3.2 Les méthodes en continu ou « on-line ».....	16
3.2.1 Les mesures spectrométriques	16
3.2.2 La spectrométrie de masse en ligne	16
4. PARTIE 2 : ETAT DES LIEUX DES NIVEAUX DE CONCENTRATION EN ACETALDEHYDE EN AIR INTERIEUR	17
5. CONCLUSIONS.....	26
6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	27

RESUME

Classé cancérogène probable par l'IARC, omniprésent dans les environnements clos, l'acétaldéhyde est l'un des polluants majeur de l'air intérieur et va faire à ce titre l'objet de l'établissement de valeurs guides par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire (ANSES) dans le courant de l'année 2013.

En effet, alors que les concentrations mesurées en air extérieur sont de l'ordre de quelques microgrammes par mètres cube, les niveaux intérieurs sont largement plus élevés d'au minimum un ordre de grandeur.

Ses sources en air intérieur sont multiples. Souvent identiques à celles du formaldéhyde (combustion du bois, tabagisme, matériaux de construction, peintures), les sources d'acétaldéhyde en air intérieur comptent également la maturation des fruits, la torréfaction du café et la présence humaine elle-même.

Elles sont aussi secondaires et les réactions d'oxydation, radicalaires, d'ozonolyse, photooxydation, qu'elles soient surfaciques ou gazeuses avec des COVs, sont à l'origine de l'émission secondaire d'acétaldéhyde. Charles Weschler, dans sa revue sur les changements de la pollution intérieure depuis 1950, parue en 2009 dans *Atmospheric Environment*, identifie d'ailleurs ces réactions secondaires comme cause principale de la stabilité des niveaux de concentrations en acétaldéhyde alors qu'elles devraient diminuer avec la réduction de leur source principale en air intérieur, le tabagisme.

Les méthodes disponibles pour évaluer les niveaux d'acétaldéhyde en air intérieur sont les mêmes que celles employées pour quantifier les composés carbonylés. Les plus employées se basent sur le prélèvement actif et passif sur tubes imprégnés d'agents de dérivatisation. Il est important de noter que des travaux menés par le LCSQA-INERIS sont en cours pour évaluer la capacité des tubes passifs à mesurer l'acétaldéhyde, en particulier en suivant les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et les crèches. Les résultats préliminaires montrent d'importants écarts entre les mesures passives et les mesures actives, de l'ordre de 60 %, les tubes passifs se caractérisant par une tendance à la sous-estimation des concentrations en acétaldéhyde. Le rapport de cette étude sera publié dans le courant de l'année 2013.

Par ailleurs, il n'existe, à ce jour, aucune méthode simple et pratique pour le suivi en continu et/ou la recherche de sources.

De manière générale, les concentrations moyennes en acétaldéhyde sont relativement faibles, comprises entre 13 et 16 $\mu\text{g m}^{-3}$ (quels que soient l'environnement intérieur ou la localisation géographique sur l'Europe et les Etats-Unis), mais toujours supérieures aux concentrations extérieures. Notons néanmoins que les supermarchés se distinguent avec des concentrations moyennes environ trois fois plus élevées certainement en raison des fruits dont la maturation est connue pour générer des émissions d'acétaldéhyde.

Cependant, ponctuellement, ces concentrations peuvent atteindre des valeurs élevées (jusqu'à 176 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans une école en France) suggérant ainsi la prévalence de sources ponctuelles et par conséquent des expositions court terme, et soulignant ainsi le besoin de développement de technique de mesure en temps réel.

LISTE DES ABBREVIATIONS ET ACCRONYMES

ANSES : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire

BPE : trans-1.2-bis(4-pyridyl)ethylene

CMR : Cancérigène, Mutagène, Reprotoxique

COV : Composés Organiques Volatils

CENT : : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine

DNPH : 2,4-DiNitroPhénylHydrazine

GC/MS: Chromatographie gazeuse / Spectrométrie de masse

HEI: Health Effects Institut

HPLC: High Performance Liquid Chromatography

IARC : International Agency for Research on Cancer

INERIS: Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

NDSH : dimethylaminonaphtalene-1-sulfohydrazine

OEHHA: Office of environmental health hazard assessment

PAKS: Personal Aldehydes and Ketones Sampler

PFBHA : PentaFluoroBenzylHydroxylAmine

SPME : microextraction en phase solide

US EPA : Environmental protection Agency (United State)

VGAI: Valeurs Guide Air Intérieur

VTR: valeur Toxicologique de Référence

1. INTRODUCTION

En 2007, le Grenelle de l'Environnement a énoncé la nécessité d'une surveillance de la qualité de l'air intérieur dans les établissements recevant du public, passant par le suivi d'un certain nombre de composés d'intérêt sanitaire. Or, afin d'interpréter les résultats de mesure, il est indispensable de disposer de valeurs de référence permettant de positionner les niveaux observés.

Cependant, pour la plupart des polluants, les données disponibles sont souvent insuffisantes pour établir ces valeurs de référence chez l'homme, ce qui limite l'interprétation des résultats de mesure et l'estimation de l'impact de la pollution de l'air intérieur sur la santé des populations.

C'est dans ce contexte que l'ANSES s'est autosaisie en octobre 2004 avec pour objectif l'élaboration de « valeurs guides de qualité d'air intérieur » (VGAI) constituant une base pour :

- Protéger la population des effets sanitaires liés à une exposition par inhalation ;
- Eliminer ou réduire les polluants ayant un effet néfaste sur la santé humaine.

Depuis, l'agence a publié des VGAI pour six substances identifiées comme prioritaires : le monoxyde de carbone, le formaldéhyde le benzène, le naphtalène, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène. Pour toutes, excepté le monoxyde de carbone, le Haut Conseil de Santé Publique (HCSP) a publié des valeurs repère pour la gestion de la qualité de l'air intérieur.

Sept autres substances¹ font l'objet de groupes de travail de l'ANSES, ainsi que le présente le dernier rapport de mise à jour de la hiérarchisation des substances (ANSES, 2011). C'est le cas de l'acétaldéhyde, substance pour laquelle l'exposition par inhalation a été considérée comme majoritaire sur la base de l'occurrence de ses sources en air intérieur et de ses effets sanitaires qui seront détaillés dans ce rapport.

Après avoir présenté les propriétés physico-chimiques de l'acétaldéhyde, ses sources en air extérieur et intérieur, ainsi que ses effets sur la santé humaine, les moyens de mesure et d'analyse de ce polluant ainsi que ses niveaux habituellement rencontrés dans les environnements intérieurs, seront présentés.

2. L'ACETALDEHYDE : SOURCES, IMPACT SANITAIRE

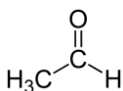
2.1 INTRODUCTION

Composé ubiquitaire dans l'environnement, l'acétaldéhyde dont la « fiche d'identité » est présentée dans le tableau ci-après, est produit par de nombreux processus, naturels, industriels et de combustion (HEI, 2007).

¹ Les sept substances faisant l'objet de l'établissement de VGAI par les groupes de travail de l'ANSES : acroléine, fluorène,-1,4-dichlorobenzène, furfural, acétaldéhyde, éthylbenzène, chloroforme, dioxyde d'azote.

Liquide incolore, il est utilisé comme intermédiaire en synthèse organique, dans la fabrication de colorants, ainsi que dans la synthèse du caoutchouc, comme accélérateur de vulcanisation. Il est également utilisé dans l'industrie alimentaire et en parfumerie. L'acétaldéhyde est une substance intermédiaire du métabolisme de certaines substances chez les espèces animales, de la respiration des végétaux supérieurs et de la fermentation de l'alcool (INERIS, 2006).

Tableau 1 : Fiche d'identité de l'acétaldéhyde

Acétaldéhyde : « fiche d'identité »	
Autre nom	Ethanal
Formule brute	C_2H_4O
Structure	
Numéro CAS	75-07-0
Masse molaire	44,1 g mol ⁻¹
Coefficient de conversion 1 ppb à 25 °C	1,82 µg m ⁻³
Etat physique	Liquide incolore
Seuil olfactif	40 ppb (72 µg m ⁻³)
Point d'ébullition à Pression normale	20,2 °C
Pression de vapeur à 20°C	100,6 10 ³ Pa (Othmer, 2004)

2.2 SOURCES ET SURVEILLANCE DE L'ACETALDEHYDE

2.2.1 SOURCES ET CONCENTRATIONS EN ACETALDEHYDE EN AIR EXTÉRIEUR

L'acétaldéhyde est formé par tous les processus de combustion du bois (Gustafson et al., 2007), des matières fossiles, des essences et du diesel, le raffinage (Grosjean et al., 1993)... qui participent aux niveaux d'acétaldéhyde en air extérieur. Viennent se rajouter les processus de photooxydation (Grosjean et al., 1993) mais également d'ozonolyse de composés organiques volatils, tel le limonène par exemple (Leungsakul et al., 2005).

Les concentrations mesurées en air extérieur sont de l'ordre de quelques microgrammes par mètres cube. Ainsi, Bruinen de Bruin et al., 2008, rapportent des niveaux moyens dans onze villes européennes de 1,5 µg m⁻³ avec un maximum de 3,3 µg m⁻³ mesuré à Athènes (Grèce) et un minimum de 0,2 à Arnhem (Pays-Bas).

En France, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a mesuré des niveaux médians de 1,3 µg m⁻³ à l'extérieur des 567 logements étudiés au cours de leur campagne nationale (OQAI, 2006). Ces niveaux sont dix fois plus faibles que les niveaux mesurés dans les logements. De manière générale, les concentrations mesurées en air intérieur sont d'un ordre de grandeur plus importantes que les concentrations mesurées en air extérieur (Marchand et al., 2006; Lovreglio et al., 2009, Bruinen de Bruin et al., 2008) mettant ainsi en valeur l'importance des sources d'acétaldéhyde dans les environnements clos.

2.2.2 LES SOURCES D'ACÉTALDEHYDE EN AIR INTÉRIEUR

Comme en air extérieur, les sources d'acétaldéhyde en air intérieur sont associées aux processus de combustion : chauffage au bois (Gustafson et al., 2007), tabagisme (Hodgson et al., 1996). A l'instar du formaldéhyde, l'acétaldéhyde est émis par les matériaux de construction (Missia et al., 2010), les peintures (Chang 2001; Auvinen et al., 2008)....

La torréfaction du café (Yeretzian et al., 2002) mais également la cuisson des aliments (Katragadda et al., 2010), de levure (Barker et al., 1992), la maturation des fruits (Boschetti et al., 1999; Pesis et al., 2002) sont à l'origine d'émissions d'acétaldéhyde dans l'atmosphère.

L'homme lui-même en est un émetteur conséquent de part l'air qu'il expire (Zhang et al., 1994). Ces émissions peuvent être d'autant plus importantes qu'il consomme du tabac et de l'alcool.

Les réactions d'oxydation, dont un exemple est donné ci-dessous, radicalaires, d'ozonolyse, de photooxydation, qu'elles soient surfaciques ou gazeuses avec des COVs, sont à l'origine de l'émission secondaire d'acétaldéhyde (Morrison et al., 2002; Destailats et al., 2006; Nicolas et al., 2007; Kagi et al., 2009; Wang et al., 2010; Huang et al., 2011).

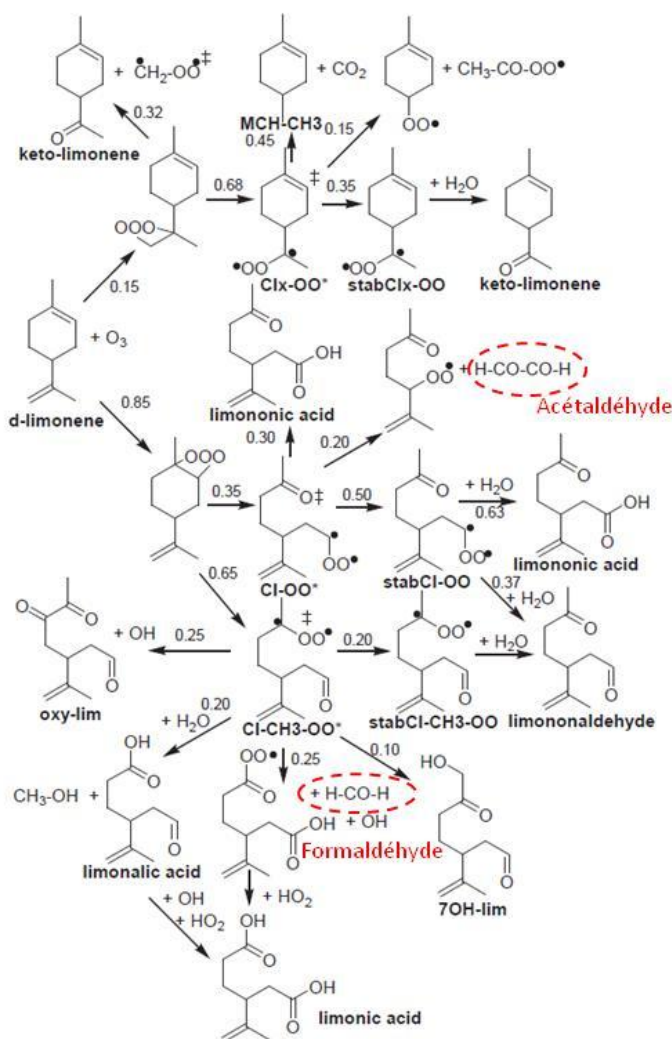


Figure 1 : Voies réactionnelles d'ozonolyse du limonène menant à la formation d'acétaldéhyde (d'après Leungsakul et al., 2005)

Dans sa revue sur les évolutions et changements des polluants en air intérieur depuis 1950, Charles Weschler identifie ces réactions secondaires comme cause principale de la stabilité des niveaux de concentration en acétaldéhyde alors qu'elles devraient diminuer avec la réduction du tabagisme, leur source principale en air intérieur (Weschler, 2009).

Tableau 2 : Sources d'acétaldéhyde en air intérieur

Source	Référence
Torréfaction du café	Yeretzian et al., 2002
Cuisson des huiles alimentaires (olive, tournesol, noix de coco...)	Katragadda et al., 2010
Fruits mûrs	Boschetti et al., 1999; Pesis et al., 2002
Cuisson de la levure	Barker et al., 1992
Cuisson de légumes et poissons	Kabir et al., 2011
Tapis, moquettes	Weschler et al., 1992
Linoléum, PVC	HCRC, 2009
Revêtement de sol, murs, isolants	CHPS, 1999, Kagi et al., 2009
Respiration humaine	Zhang et al., 1994
Peinture à l'eau	Chang 2001
Peintures photocatalytiques	Auvinen et al., 2008
Produits ménagers, désodorisants	Steinemann et al., 2011, ADOQ et al., en cours de publication
Réactions secondaires	Destailats et al., 2006; ADOQ et al., en cours de publication
Réactions secondaires surfaciques	Morrison et al., 2002; Nicolas et al., 2007; Kagi et al., 2009; Huang et al., 2011

2.2.3 RÉGLEMENTATION

Les concentrations en acétaldéhyde ne sont règlementées ni en air ambiant ni en air intérieur. L'acétaldéhyde fait aujourd'hui l'objet de travaux de l'ANSES pour l'établissement de valeurs guides pour la qualité de l'air intérieur.

En Flandres seulement, une valeur guide de 46 mg m⁻³ basée sur les données toxicologiques et épidémiologiques actuelles a été établie (Belgisch Staatsblad, 2004)

En ce qui concerne son utilisation dans les matériaux, l'acétaldéhyde fait partie des composés concernés par l'étiquetage des produits de construction imposé par l'Arrêté du 20/02/2012, modifiant l'Arrêté du 19/04/2011² visant depuis le 1er janvier 2012 les produits de construction et de décoration. Ces derniers doivent être munis d'une étiquette qui indique, de manière simple et lisible, leur niveau d'émission en polluants volatils.

² Arrêté du 20/02/12 modifiant l'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, JO n° 49 du 26 février 2012.

2.3 TOXICITÉ ET EXPOSITION

L'ensemble des données concernant les effets sanitaires liés à l'exposition à l'acétaldéhyde sont tirés de la fiche de données toxicologiques et environnementales de l'INERIS (INERIS, 2011)³.

L'exposition à des vapeurs d'acétaldéhyde induit une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires.

En tant que métabolite de l'éthanol, l'acétaldéhyde entraîne des altérations hépatiques, des rougeurs de la face, lors de la consommation d'alcool.

En ce qui concerne sa cancérogénicité, une seule étude épidémiologique met en valeur une augmentation de l'incidence des cancers, toutes causes confondues, chez des travailleurs exposés à l'acétaldéhyde. Cependant, le faible nombre de cas ne permet pas de conclure à une cancérogénicité de l'acétaldéhyde qui est classé comme peut-être cancérogène (2B) par l'IARC, probable (B2) par l'US EPA et considéré de catégorie 3 (substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets CMR possibles, mais pour laquelle les informations disponibles sont insuffisantes) par l'Union Européenne. OEHA a publié une VTR pour une exposition chronique par inhalation de 140 µg m⁻³.

3. PARTIE I : MESURE DE L'ACETALDEHYDE

La présente étude s'intéresse à l'acétaldéhyde et aux méthodes existantes pour le prélever et l'analyser (méthodes indirectes) et le mesurer en continu, « on-line » (méthode directe). Il est important de noter que ces méthodes s'appliquent également au formaldéhyde et à l'ensemble des composés carbonylés.

3.1 LES MÉTHODES INDIRECTES

3.1.1 LES MÉTHODES NORMALISÉES

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

Ces prélèvements sont basés sur le piégeage chimique des aldéhydes par réaction avec un agent dérivatisant⁴ imprégné sur la cartouche d'adsorption, la DNPH (2,4-DiNitroPhénylHydrazine), formation d'un complexe émettant dans l'UV, extraction par solvant et analyse par chromatographie liquide haute performance et détection UV (HPLC-UV), ainsi que le montre la figure ci-après. Ce sont les hydrazones ainsi formées qui sont mesurées.

³ INERIS (2011) - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques-acétaldéhyde (consultable sur le portail des substances chimiques de l'INERIS, à l'adresse : <http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/A>).

⁴ La dérivatisation consiste à substituer un groupement fonctionnel par un autre groupement pour faciliter son piégeage ou sa détection.

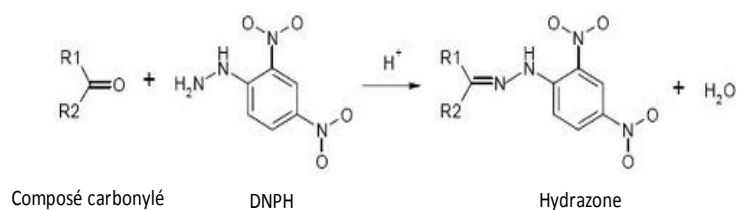


Figure 2 : Principe de chimisorption du formaldéhyde, réaction des composés carbonylés avec la DNPH

Le prélèvement actif : Les prélèvements peuvent être réalisés par pompage au travers d'une cartouche contenant l'adsorbant. Des cartouches sont disponibles dans le commerce (cartouches de type Sep-Pak®, commercialisée Waters et des cartouches de type LpDNPH® commercialisée par Supelco – Figure 3). La boîte de 20 cartouches coûte environ 250 euros.

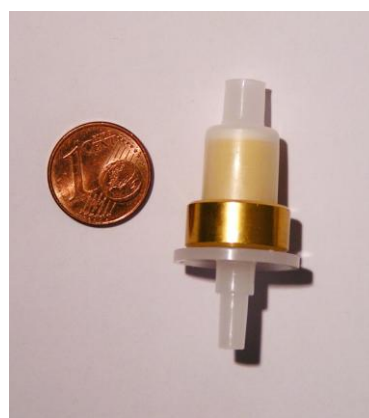
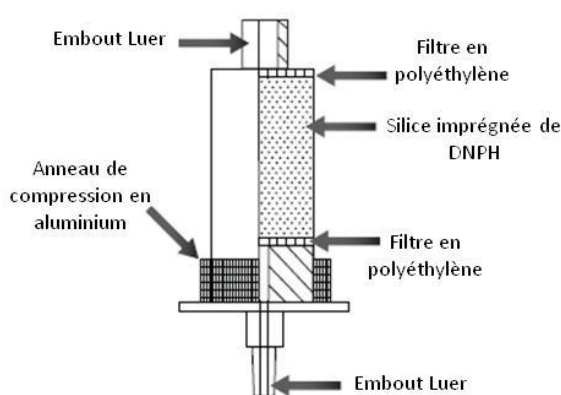


Figure 3 : Schéma (gauche) et photographie (droite) d'une cartouche Sep-Pak®

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

Pour pallier les artéfacts négatifs liés à la réaction de l'ozone avec les hydrazones, il est possible d'utiliser, en amont des tubes actifs, des pièges à ozone (Figure 4), souvent désignés comme « ozone scrubber », contenant de l'iodure de potassium. Ces pièges ont une capacité de piégeage de l'ozone de 100 ppbv-heure.

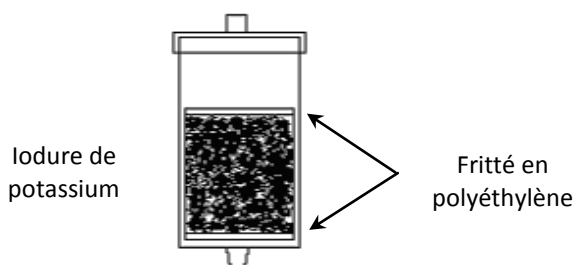


Figure 4 : Schéma d'un piège à ozone (gauche) et photographie d'un piège à ozone placé en amont des tubes de prélèvement actifs (Sep-Pack® et LpDNPH®)

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

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

Le prélèvement passif est généralement réalisé à l'aide de tubes à diffusion radiale, de type Radiello® (code 165), commercialisés par la Fondation Salvatore Maugieri (FSM). La cartouche code 165 est un filet en acier inoxydable (100 mesh) rempli de fluorisil et revêtu de 2,4-DNPH. Ces cartouches (figure 5) sont introduites dans des corps diffusifs cylindriques poreux (code 120-1) favorisant l'adsorption sur toute la surface du cylindre et non uniquement à son extrémité.



Figure 5 : Photographie d'une cartouche Radiello® code 165 (gauche) et du corps diffusif dans lequel elle doit être introduite pour le prélèvement (droite).

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

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

Des tubes commercialisés par Supelco et développés par Uchiyama et al., 2004 sont également disponibles et en cours de test par le LCSQA.

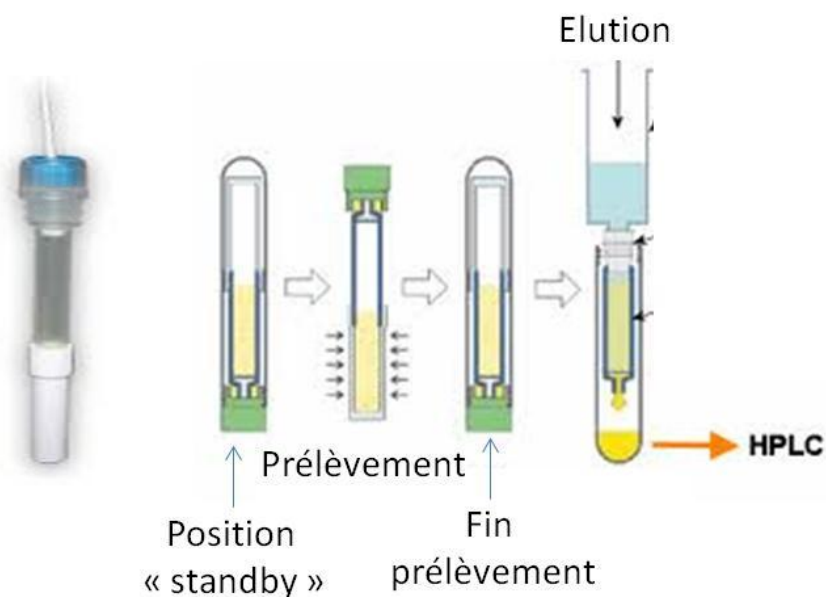


Figure 6 : Photographie d'une cartouche DSD-DNPH® (gauche) et principe de fonctionnement (droite), d'après Uchiyama et al., 2004.

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

Les limites de détection sont de l'ordre de $0.6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour les tubes passifs pour un prélèvement de 4.5 jours, et de l'ordre du microgramme par mètre cube pour les tubes actifs dans le cas d'un volume de prélèvement d'une centaine de litres.

Cette technique de piégeage par la DNPH est la technique la plus utilisée pour la mesure passive de l'acétaldéhyde (Andreini et al., 2000; Bates et al., 2000; Gillett et al., 2000; Huynh et al., 2002; Clarisse et al., 2003; Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, 2006) et active (Hanoune et al., 2006; Marchand et al., 2006) mais d'autres agents dérivatisants sont également employés.

3.1.2 REMARQUE CONCERNANT L'EMPLOI DES TUBES PASSIFS RADIELLO® ET DSD-DNPH® POUR LA MESURE DE L'ACÉTALDÉHYDE

Il est important de noter que des travaux menés par le LCSQA-INERIS sont en cours pour évaluer la capacité de ces tubes passifs à mesurer l'acétaldéhyde en particulier en suivant les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et les crèches. Les résultats préliminaires montrent d'importants écarts entre les mesures passives et les mesures actives, de l'ordre de 60 %, les tubes passifs se caractérisant par une tendance à la sous-estimation des concentrations en acétaldéhyde. Le rapport de cette étude sera publié dans le courant de l'année 2013.

3.1.3 AUTRES MÉTHODES BASÉES SUR LA DÉRIVATISATION DE L'ACÉTALDEHYDE

Prélèvement passif et dérivatisation à la DNSH (Zhang et al., 2000)

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

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

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

La détection par fluorescence des dérivés à la DNSH améliore la sensibilité par rapport à la méthode de détection UV des dérivés à la DNPH et les limites de détection pour les carbonylés testés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone, acroléine, propionaldéhyde, crotonaldéhyde, benzaldéhyde, and hexaldéhyde) sont comprises entre 0,5 et 6,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour un prélèvement de 24 heures.

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

Onishi et al., 2007 ont mis au point un système de prélèvement passif consistant en l'imprégnation de cylindres de polyéthylène poreux par l'agent dérivatisant CENT : O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine. Les débits de prélèvement, non seulement de l'acétaldéhyde, mais également du formaldéhyde et de l'acétone, ont été déterminés en chambre d'exposition pour des temps de prélèvement de 8 et 24 heures et les résultats de mesure en air ambiant ont été comparés à des méthodes de prélèvement actives sur cartouches imprégnées de DNPH. Les résultats se sont révélés satisfaisants. Les limites de détection pour l'acétaldéhyde sont de 0,5 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour un prélèvement de 24 h (et de 0,3 $\mu\text{g m}^{-3}$ pour le formaldéhyde).

Prélèvement actif et dérivatisation à la PFPH (Li et al., 2009)

Li et al., 2009 ont mis au point une méthode pour la quantification d'une vingtaine de composés carbonylés dont l'acétaldéhyde (et le formaldéhyde).

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

Prélèvement actif, dérivatisation avec le 2-HMP et analyse par chromatographie gazeuse (Huynh et al., 2002)

Cette technique a été mise au point par Huynh et al., 2002 pour améliorer les performances d'analyse de l'acroléine, la technique de dérivatisation à la DNPH n'étant pas adaptée. En effet, cette dernière peut se décomposer sur les cartouches de DNPH (Huynh et al., 2002). L'agent 2-(hydroxyméthyl)piperidine, 2-HMP, peut être utilisé pour pallier ce désavantage. Il permet également l'analyse des autres carbonylés dont l'acétaldéhyde. Des cartouches de XAD-2 en sont imprégnées, désorbées avec du toluène, l'éluat étant analysé par chromatographie gazeuse (OSHA, 1989). Les auteurs ne précisent pas les limites de détection de la méthode pour la mesure de l'acétaldéhyde.

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

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

La dérivation à la PFBHA thermodésorption et analyse par chromatographie gazeuse (Sai Hang Ho et al., 2002, Rossignol et al., 2012)

Sai Hang Ho et al., 2002 et Rossignol et al., 2012 ont développé une technique de prélèvement des composés carbonyles, par piègeage sur cartouche de Tenax TA imprégné de PFBHA. Les analytes sont par la suite thermodésorbés et analysés par chromatographie gazeuse.

Cette méthode s'est révélée sensible (limite de détection de l'ordre de quelques dixièmes de $\mu\text{g m}^{-3}$) et présente l'avantage de supprimer l'étape de désorption au solvant.

3.2 LES MÉTHODES EN CONTINU OU « ON-LINE »

3.2.1 LES MESURES SPECTROMÉTRIQUES

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

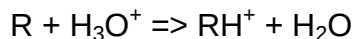
Ces techniques sont spécifiques, quantitatives, et offrent une très bonne résolution temporelle. Elles permettent une mesure in-situ des composés carbonyles, le plus souvent en air ambiant et en atmosphère peu polluée. Le FTIR (Hak et al., 2005; Hanoune et al., 2006) et le TDLAS (Sauer et al., 2003) sont basés sur la mesure de l'absorbance des composés à des longueurs d'onde données liée à l'absorption de ce composé dans l'InfraRouge.

La technique DOAS quant à elle exploite les propriétés d'absorption des carbonyles (et de l'acétaldéhyde en particulier) dans l'UV/VIS (Cardenas et al., 2000).

3.2.2 LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE EN LIGNE

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

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



L'ionisation par H_3O^+ est une technique douce permettant, dans le cas général, d'éviter la fragmentation des composés. Seules les espèces présentant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau sont susceptibles d'être ionisées. C'est le cas des carbonylés. Les spectres de masse obtenus sont constitués d'ions pseudo-moléculaires $[\text{M}+1]$. Chaque analyte est ainsi identifié sur la base de sa seule masse molaire

Les appareils employés pour la mise en œuvre de ces techniques spectrométriques sont de manière générale encombrants, chers, peu faciles d'utilisation et sont plus adaptés à l'analyse d'acétaldéhyde en air extérieur.

Cependant, contrairement au formaldéhyde qui fait l'objet de grand nombre de développement instrumental et pour lequel des appareils commerciaux et en développement sont disponibles (Chiappini et al., 2010), aucun appareil de mesure en continu, facile à mettre en œuvre, n'est aujourd'hui disponible pour la mesure de l'acétaldéhyde en air intérieur.

Les niveaux de ce composé dans les milieux clos n'en restent pas moins importants parfois du même niveau, voire supérieurs aux niveaux de formaldéhyde.

4. PARTIE 2 : ETAT DES LIEUX DES NIVEAUX DE CONCENTRATION EN ACETALDEHYDE EN AIR INTERIEUR

Deux revues, l'une européenne (Sarigiannis et al., 2011), l'autre américaine (Logue et al., 2011) font un état des lieux des principaux polluants de l'air intérieur et des risques sanitaires associés.

Ainsi, Logue et al., 2011, en compilant les résultats de 77 études publiées rapportant des mesures de polluants dans des résidences américaines ont identifié neuf composés d'intérêt représentant un risque potentiel pour la santé. L'acétaldéhyde, pour lequel neuf études ont été recensées, et une concentration moyenne de $22 \mu\text{g m}^{-3}$ mesurée, en fait partie.

Sarigiannis et al., 2011 rapportent les concentrations moyennes entre 6 et $20 \mu\text{g m}^{-3}$ en acétaldéhyde mesurées au cours d'études européennes, principalement l'étude AIRMEX.

Ce rapport complète les deux précédentes études en balayant l'ensemble des études réalisées dans des environnements intérieurs aussi bien publics que résidentiels, et intégrant les études menées sur le continent asiatique. Une synthèse est présentée dans le Tableau 3.

Compte tenu de son occurrence en air intérieur et de la similarité de certaines de leurs sources, les concentrations en formaldéhyde sont également reportées à titre indicatif.

Enfin, dans la mesure où les concentrations en acétaldéhyde sont systématiquement au moins trois fois plus importantes dans les environnements intérieurs par rapport à l'extérieur, les données de niveaux extérieurs ne sont pas précisées dans le tableau ci-après.

Tableau 3 : Synthèse des études recensées dans la littérature portant sur la mesure de l'acétaldéhyde en air intérieur.
NR : non renseigné. Form : formaldéhyde, Acet : acétaldéhyde. Toutes les concentrations notées c sont données en $\mu\text{g m}^{-3}$.

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/ Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
Europe												
France												
Supermarché	1	Active (DNPH)	8-16 h	85	12	0	61	10	113	15	Rapport LCSQA et al., 2007	
Magasin de meubles	1	Active (DNPH)	8-16 h	6	50	9	5	44	6	67		
Centre commercial	1 centre / 2 points de mesure	Active (DNPH)	20-90 min	25	28	1	24	28	26	28	Marchand et al., 2006	
Librairie	2	Active (DNPH)	20-90 min	8	45	6	5	31	12	62		
Bureau	1	Active (DNPH)	48 h	8	28	4					Rapport LCSQA-INERIS, 2008	
Bureau	1	Passive (Radiello)	48 h	6	23	4	NR	NR	NR	NR		
Maison	4	Active (DNPH)	48h	23	43	2	11	38	34	51		
Maison	4	Passive (Radiello)	48h	25	45	2	9	39	33	58		
Maisons	567 / 2	Passive (Radiello)	7 jours	12	20	2	NR	NR	NR	NR	OQAI, 2006	
Maison	61 maisons / 3 pièces	Passive (Radiello)	72 h	10	24	2	NR	NR	NR	NR	Clarisse et al., 2003	C homogènes dans les trois pièces /, pas d'influence de T°C et de l'âge des matériaux de construction acétaldéhyde <=> tabagisme + CO2

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/ Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
Ecoles	108 écoles (401 classes)			7	19	3	3	4	10	30	Annesi-Maesano et al., 2012	
Ecoles	3	Passive (Radiello)	7 jours	6	19	3	4	8	8	32	Atmo Picardie, 2009	Concentrations homogènes sur l'ensemble des salles et des périodes de mesures
Ecoles	2	Passive (Radiello)	4,5 jours	6	22	4	5		11	32	Air PL, 2009	
Ecoles	5	Passive (Radiello)	4,5 jours	4	25	6	3	8	6	72	Air Breihz, 2012	Pas d'influence saisonnière significative
Ecoles	16 écoles	Passive (Radiello)	7 jours	10	38	4	6	14	16	67	OQAI, 2002	
Ecole	1 salle	Sep Pack	4 h	78	31	0	7	17	176	57	Rapport LCSQA-INERIS, 2009	Pics de concentration form et acét en cours de journée, Acetaldehyde et formaldehyde non corrélés
Ecole	1 école / 11 salles	Passive (Radiello)	4,5 jours	8	18	2	7	14	9	20		
Ecoles maternelles	28	Passive (Radiello)	4,5 jours	7	24	3	6	18	9	30	Atmo Rhône-Alpes, 2007	Concentrations légèrement plus importantes en été
Crèches	22	Passive (Radiello)	4,5 jours	8	18	2	6	15	9	22		
Ecoles	24 / 522	Passive (Radiello)	48 h	8	23	3	4	6	56	122	ASPA, 2005	
Bureaux	2	Passive (Radiello)	7 jours	24	57	2	NR	NR	NR	NR	ASPA, 2007	

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/ Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
Italie												
Maisons	5 urbains, 1 rural	Passive (Radiello)	24-72 h	6	10	2	2	4	26	53	Andreini et al., 2000	C plus faibles le WE (influence du trafic) / pas d'influence saisonnière
Maisons	59	Passive (Radiello)	24 h	11	16	1	5	0	39	42	Lovreglio et al., 2009	C supérieures en hiver
Finlande												
Exposition	15 personnes			14	26	2	4	9	27	49	Jurvelin et al., 2001	Exposition < Concentrations bureaux < maison, Acétaldéhyde et formaldéhyde non corrélés
Maison	15 maisons			10	33	3	2	7	23	62		
Bureau	9			3	12	5	1	7	4	26		
Europe (Projet AIRMEX)												
Exposition	58 personnes			9	NR	NR	1	NR	29	NR	Geiss et al., 2011	Variations saisonnières identifiées pour les aldéhydes totaux: concentrations supérieures en été au nord
Lieux publics	3 ERP, 2 écoles par ville, 10 villes			13	NR	NR	4	NR	41	NR		
Maisons	96 mesures			14	NR	NR	5	NR	29	NR		

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/ Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
<u>Canada</u>												
Maison	59	Sep-Pack	24 h	20	32	2	4	6	79	27	Gilbert et al., 2005	Acetaldehyde / tabagisme et taux de renouvellement d'air
Crèches	21	Mesure passive (SKC UMEx 100)	72 h	19	23	1	7	12	47	45	St-Jean et al., 2011	Mesure réalisées en hiver, Concentrations en acétaldéhyde <=> CO2, HR, VMC
<u>Etats Unis</u>												
Supermarché	37	Active (DNPH)	4h	9	16	2	1	1	73	102	Wu et al., 2011	acétaldéhyde émis par la nourriture et en particulier par les fruits mûrs, la cuisson de la levure
Bureaux	1			5	15	3	3	7	13	31	Hodgson et al., 2003	
Maisons (avec chauffage au bois)	14	Passive	24 h	17	24	1	NR	NR	NR	NR	Gustafson et al., 2007	
Exposition dans maison avec chauffage au bois	14	Passive	24 h	17	24	1	NR	NR	NR	NR		

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/ Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
Maisons (sans chauffage au bois)	10	Passive	24 h	12	27	2	NR	NR	NR		Gustafson et al., 2007	
Exposition dans maison sans chauffage au bois	10	Passive	24 h	13	26	2	NR	NR	NR			
Ecoles	20	Passive	7 jours	7	22	3	0	13	25	55	Shendell et al., 2004	source majoritaire: ameublement et en particulier "particle board without lamination"
Ecoles	200	Active (DNPH)	6-8 h	12	22	2	NR	NR	NR	NR	Jenkin et al., 2003	
Bureaux	23	Active (DNPH)		5	12	2	NR	NR	NR	NR	Subramanian et al., 2000	
Magasins/centres commerciaux	110	Active (DNPH)	7h	11	20	2	NR	NR	72	91	Loh et al., 2006	concentrations en acétaldéhyde la plus importante dans les magasins d'alimentation
Restaurants	20	Active (DNPH)	1,5h	24	14	1	NR	NR	48	185	Loh et al., 2006	

Lieu	Nombre de sites/points de mesure	Méthode de mesure	Durée	C moyennes		Form/Acet	C minimale		C maximale		Référence	Commentaire
				Acet	Form		Acet	Form	Acet	Form		
Asie												
ERP	23 sites (818 points de mesure)	Passive	Non précise	6	18	3	1	1	75	105	Kunugita et al., 2011	
Centres commerciaux	3	Active (DNPH)	3-6h	13	125	10	9	61	19	246	Weng et al., 2009	
Supermarchés	2	Active (DNPH)	3-6h	45	63	1	30	53	56	76		
Magasin de meubles	1	Active (DNPH)	3-6h	27	165	6	NR	NR	NR	NR		
Cinéma	3	Active (DNPH)	3-6h	25	82	3	15	65	32	115		
Gare	2	Active (DNPH)	3-6h	20	16	1	15	12	18	20		

De manière générale, les concentrations en acétaldéhyde sont plus faibles que celles en formaldéhyde, le ratio formaldéhyde/acétaldéhyde présentant en moyenne une valeur de 3. En Europe, ce ratio atteint une valeur maximale de 9 dans un magasin de meuble où les émissions en formaldéhyde s'expliquent aisément par la présence de tout type de mobilier et de matériaux. Il est le plus faible dans un supermarché (de l'ordre de 0.1) où les émissions de fruits et légumes peuvent expliquer la présence conséquente d'acétaldéhyde (Boschetti et al., 1999; Pesis et al., 2002).

Si l'on excepte les supermarchés, les concentrations en acétaldéhyde sont comparables quels que soient l'environnement intérieur ou la localisation géographique avec des valeurs comprises entre 13 et 16 $\mu\text{g m}^{-3}$. Les supermarchés se distinguent avec des concentrations moyennes environ trois fois plus élevées. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Wu et al., 2011 (voir figure 7).

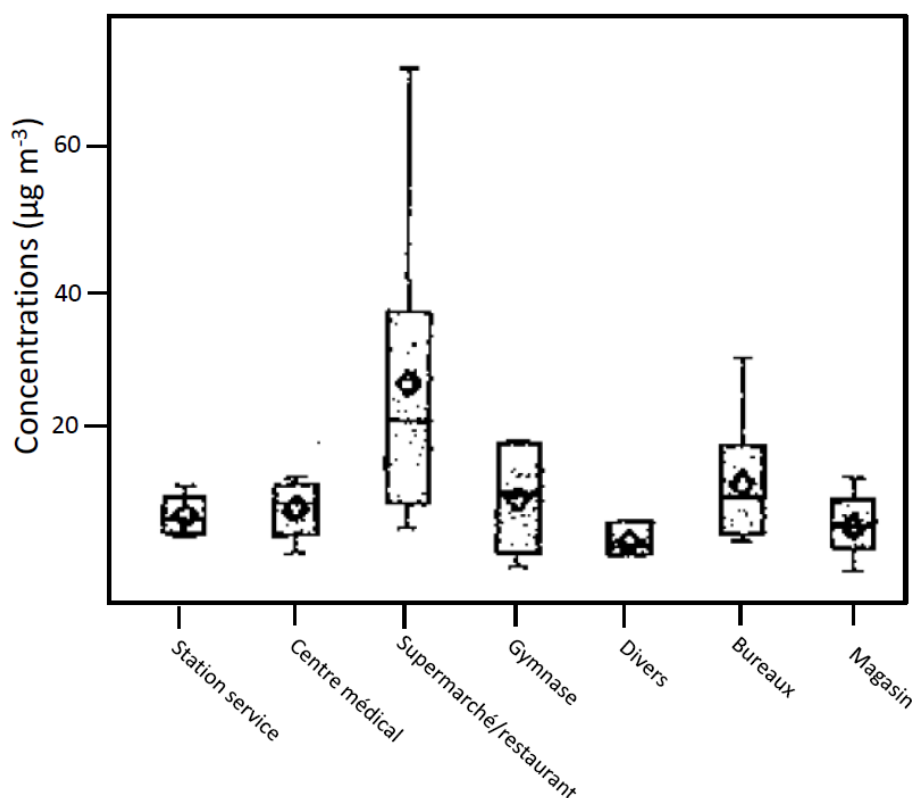


Figure 7 : Concentrations en acétaldéhyde mesurées dans différents ERP aux Etats-Unis (d'après Wu et al., 2011)

La figure ci-après représente la distribution des concentrations en acétaldéhyde mesurées dans différents ERP des études recensées dans ce rapport. De même que pour Wu et al., 2011, les supermarchés se distinguent par des niveaux plus élevés.

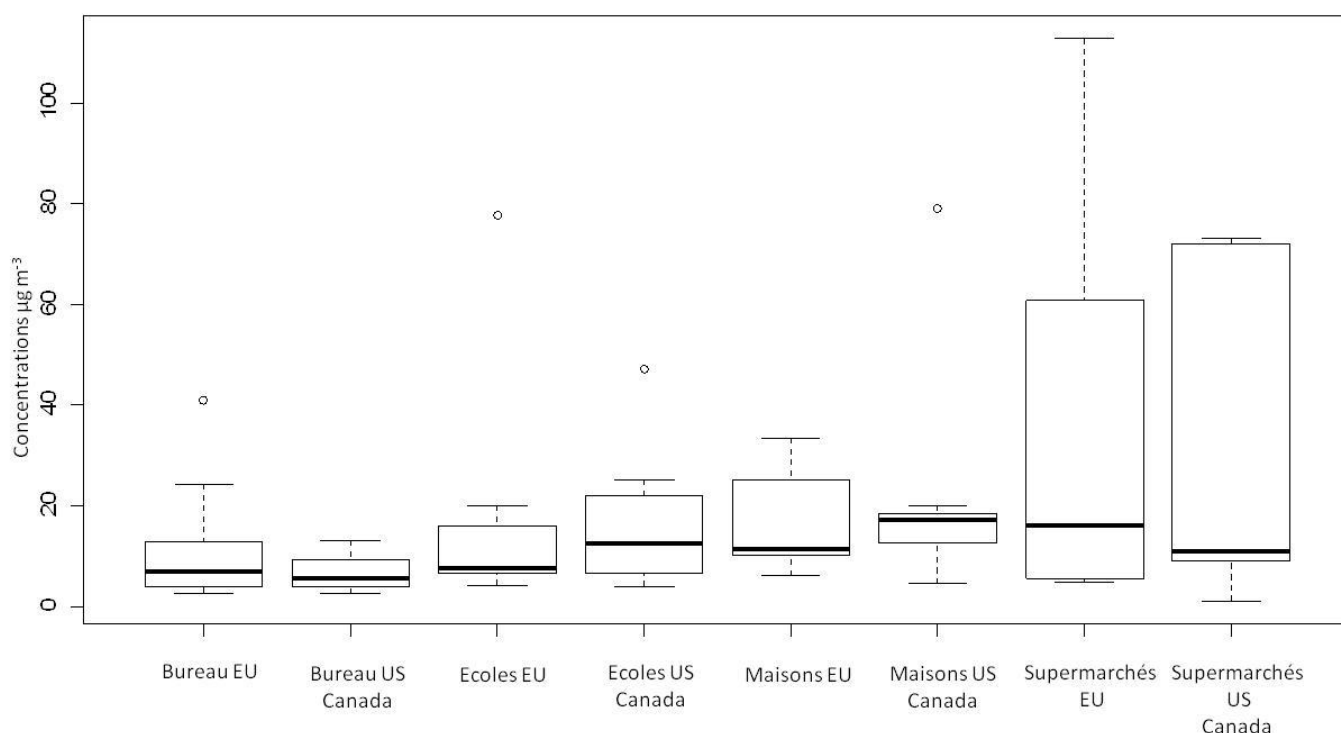


Figure 8 : Concentrations en acétaldéhyde mesurées dans différents ERP des études recensées dans ce rapport

Ainsi, dans certains cas, des concentrations supérieures à cette valeur guide ont pu être mesurées ponctuellement, atteignant parfois des valeurs de l'ordre de la centaine de microgrammes par mètre cube, comme en témoignent les concentrations maximales reportées dans les Tableaux 3 et 4. Des sources et activités ponctuelles telles le tabagisme ou la cuisine peuvent expliquer ces valeurs. D'ailleurs, la nourriture a été identifiée comme source principale dans deux des études recensées au cours de ce travail (Loh et al., 2006; Wu et al., 2011).

Les concentrations en acétaldéhyde ont également été corrélées aux concentrations en CO₂ et au taux de renouvellement d'air.

Tableau 4 : Résumé des concentrations en acétaldéhyde ($\mu\text{g m}^{-3}$) mesurées en Europe, aux Etats-Unis et au Canada dans les principaux environnements intérieurs répertoriés dans cette étude : maison, écoles et crèches, bureaux, supermarchés

	Maison Europe	Maison US/ Canada	Ecoles Europe	Ecoles US/ Canada	Super-marché Europe	Super-marché US/Canada	Bureau Europe	Bureau US/ Canada
moyenne	14	16	16	13	39	10	13	5
max	39	78	176	47	113	73		
min	2	4	3	4	6	1		

Enfin, aucune tendance saisonnière claire ne se dessine de l'ensemble de ces études. En effet, certaines mettent en évidence des concentrations plus importantes en périodes estivales (Atmo Rhône-Alpes, 2007; Geiss et al., 2011), d'autres en périodes hivernales (Lovreglio et al., 2009), alors que d'autres n'identifient aucune influence saisonnière (Andreini et al., 2000).

5. CONCLUSIONS

Omniprésent en air intérieur, caractérisé par la multiplicité de ses sources, qu'elles soient primaires ou secondaires, l'acétaldéhyde fait l'objet de moins d'études que le formaldéhyde.

La trentaine d'études recensée dans ce rapport (ne prétendant aucunement à l'exhaustivité) permet néanmoins d'évaluer les niveaux communément mesurés en air intérieur. Ainsi, de manière générale, les concentrations moyennes en acétaldéhyde sont relativement faibles, comprises entre 13 et 16 $\mu\text{g m}^{-3}$ (quels que soient l'environnement intérieur ou la localisation géographique sur l'Europe et les Etats-Unis). Notons néanmoins que les supermarchés se distinguent avec des concentrations moyennes environ trois fois plus élevées.

Ces concentrations moyennes sont toutes inférieures à l'unique valeur guide établie à ce jour de 46 $\mu\text{g m}^{-3}$ établie en Flandres (Stranger et al., 2007).

Cependant, ponctuellement, ces concentrations peuvent atteindre des valeurs élevées (jusqu'à 176 $\mu\text{g m}^{-3}$ dans une école en France) suggérant ainsi la prévalence de sources ponctuelles et par conséquent des expositions court terme. Or, il n'existe à ce jour aucune méthode simple, pratique pour le suivi en continu de l'acétaldéhyde, facilitant l'identification de ses sources.

Les méthodes les plus employées se basent sur le prélèvement actif et passif sur tubes imprégnés d'agents de derivatisation. Il est important de noter que des travaux menés par le LCSQA-INERIS sont en cours pour évaluer la capacité de ces tubes passifs à mesurer l'acétaldéhyde, en particulier en suivant les protocoles établis pour la surveillance du formaldéhyde dans les écoles et les crèches. Les résultats préliminaires montrent d'importants écarts entre les mesures passives et les mesures actives, de l'ordre de 60 %, les tubes passifs se caractérisant par une tendance à la sous-estimation des concentrations en acétaldéhyde. Le rapport de cette étude sera publié dans le courant de l'année 2013.

Un fort besoin peut donc être exprimé, au même titre que pour le formaldéhyde, composé pour lequel des techniques commencent à émerger, de développer des méthodes de mesures pratiques, adaptées à l'air intérieur et au suivi en continu de ce composé dont les sources majoritaires semblent être ponctuelles.

6. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ADOQ, M. Nicolas, L. Chiappini and D'Anna B. Activités domestiques et qualité de l'air intérieur : émissions, réactivité et produits secondaires - en cours de publication:
- Air Breizh Qualité de l'air intérieur en milieu scolaire à Rennes 2010 - http://www.airbreizh.asso.fr/uploads/media/QAI_Rennes-Juin09-Janvier10-S.Delaunay_J.Isaac_Quineleu_J.Moulin_R.Doisneau.pdf, 2012:
- Air PL Evaluation de la qualité de l'air intérieur dans deux établissements scolaires nantais - http://www.airpl.org/publications/rapports/evaluation_de_la_qualite_de_l_air_dans_deux_etablissements_scolaires_nantais_septembre_2008_juillet_2009, 2009:
- Andreini, B. P., R. Baroni, E. Galimberti and G. Sesana Aldehydes in the atmospheric environment: evaluation of human exposure in the north-west area of Milan - Microchem. J., 67, 2000: 11-19
- Annesi-Maesano, I., M. Hulin, F. Lavaud, C. Raherison, C. Kopferschmitt, F. de Blay, D. A. Charpin and D. Caillaud Poor air quality in classrooms related to asthma and rhinitis in primary schoolchildren of the French 6 Cities Study - Thorax, 67, 2012: 682-688
- ANSES Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur: évolution de la méthode d'élaboration des valeurs guides de qualité d'air intérieur - <http://www.anses.fr/Documents/AIR2010sa0307Ra.pdf>, 2011:
- ASPA Suivi de la qualité de l'air en atmosphère intérieure dans les locaux de l'école maternelle et élémentaire Les Vergers - Illkirch Graffenstaden - http://www.atmo-alsace.net/medias/produits/Campagne_de_mesure_en_a.pdf, 2007:
- Atmo Picardie Mesure de la qualité de l'air des crèches et écoles d'Amiens Métropole - http://www.atmo-picardie.com/publications/fichiers/88/Synthese_QAI_creches_ecoles.pdf, 2009:
- Atmo Rhône-Alpes Mesure des aldéhydes dans l'air intérieur des écoles maternelles et des crèches de la région Rhône-Alpes - www.air-rhonealpes.fr/site/media/telecharger/161385, 2007:
- Auvinen, J. and L. Wirtanen The influence of photocatalytic interior paints on indoor air quality - Atmos. Environ., 42, 2008 4101-4112
- Barker, R. and M. Williamson (1992). Assessment of VOC emissions and their control from baker's yeast manufacturing facilities. Final report: Medium: X; Size: Pages: (55 p).
- Bates, M. S., N. Gonzalez-Flesca, R. Sokhi and V. Cocheo Atmospheric volatile organic compound monitoring. Ozone induced artefact formation - Environ. Monit. Asses., 65, 2000: 89-97
- Belgisch Staatsblad Belgisch Staatsblad - 19.10.2004 - <http://reflex.raadvst-consetat.be/reflex/pdf/Mbbs/2004/10/19/88722.pdf>, 2004:
- Boschetti, A., F. Biasioli, M. van Opbergen, C. Warneke, A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, T. Karl, A. Hansel, W. Lindinger and S. Iannotta PTR-MS real time monitoring of the emission of volatile organic compounds during postharvest aging of berryfruit - Postharvest Biol.Tech., 17, 1999: 143-151
- Bruinen de Bruin, Y., K. Koistinen, S. Kephelopoulos, O. Geiss, S. Tirendi and D. Kotzias Characterisation of urban inhalation exposures to benzene, formaldehyde and acetaldehyde in the European Union: comparaison of measured and modelled exposure data - Environ. Sci. Pollut. R., 15, 2008: 417-430

- Cardenas, L. M., D. J. Brassington, B. J. Allan, H. Coe, B. Alicke, U. Platt, K. M. Wilson, J. M. C. Plane and S. A. Penkett Intercomparison of formaldehyde measurements in clean and polluted atmospheres - *Journal of Atmospheric Chemistry*, 37, 2000: 53-80
- Chang, J. C. S. Capstone Report on the Development of a Standard Test Method for VOC Emissions from Interior Latex and Alkyd Paints. EPA Indoor Environment Management Branch, NC, U.S. - 2001:
- Chiappini, L., R. Dagnelie, M. Sassine, F. Fuvel, S. Fable, T.-H. Tran-Thi and C. George Multi-tool formaldehyde measurement in simulated and real atmospheres for indoor air survey and concentration change monitoring - *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2010: 1-10
- CHPS Collaborative for High Performance Schools (CHPS) - <http://www.chps.net/overview/overviewHealthProductivity.htm>, 1999:
- Clarisse, B., A. M. Laurent, N. Seta, Y. Le Moullec, A. El Hasnaoui and I. Momas Indoor aldehydes: measurement of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings - *Environ. Res.*, 92, 2003: 245-253
- Destailats, H., M. Lunden, B. C. Singer, B. K. Coleman and A. T. Hodgson Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: A bench-scale chamber study - *Environ. Sci. Tech.*, 40 2006: 4421-4428
- Fortner, E. C., J. Zheng, R. Zhang, W. B. Knighton, R. M. Volkamer, P. Sheehy, L. Molina and M. Andre Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction - Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign - *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2009: 467-481
- Geiss, O., G. Giannopoulos, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, B. R. Larsen and D. Kotzias The AIRMEX study - VOC measurements in public buildings and schools/kindergartens in eleven European cities: Statistical analysis of the data - *Atmos. Environ.*, 45, 2011: 3676-3684
- Gilbert, N. L., M. Guay, J. David Miller, S. Judek, C. C. Chan and R. E. Dales Levels and determinants of formaldehyde, acetaldehyde, and acrolein in residential indoor air in Prince Edward Island, Canada - *Environ. Res.*, 99, 2005: 11-17
- Gillett, R. W., H. Kreibich and G. P. Ayers Measurement of Indoor Formaldehyde Concentrations with a Passive Sampler - *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2000: 2051-2056
- Grosjean, E., E. L. Williams and D. Grosjean Ambient Levels of Formaldehyde and Acetaldehyde in Atlanta, Georgia - *Air & Waste*, 43, 1993: 469-474
- Gustafson, P., L. Barregard, B. Strandberg and G. Sallsten The impact of domestic wood burning on personal, indoor and outdoor levels of 1,3-butadiene, benzene, formaldehyde and acetaldehyde - *J. Environ. Monit.*, 9, 2007: 23-32
- Hak, C., I. Pundt, S. Trick, C. Kern, U. Platt, J. Dommen, C. Ordonez, A. S. H. Prevot, W. Junkermann, C. Astorga-Llorens, B. R. Larsen, J. Mellqvist, A. Strandberg, Y. Yu, B. Galle, J. Kleffmann, J. C. Lorzer, G. O. Braathen and R. Volkamer Intercomparison of four different in-situ techniques for ambient formaldehyde measurements in urban air - *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 2005: 2881-2900
- Hanoune, B., T. Lebris, C. Marchand and S. Le Calvé Formaldehyde measurements in libraries: comparison between infrared diode laser spectroscopy and a DNPH-derivatization method - *Atmos. Environ.*, 40, 2006: 5768-5775
- Hansel, A., A. Jordan, R. Holzinger, P. Prazeller, W. Vogel and W. Lindinger Proton transfer reaction mass spectrometry: on-line trace gas analysis at the ppb level - *Int. J. Mass Spectrom.*, 149-150, 1995: 609-619

- HCRC Health Care Research Collaboration - <http://www.healthybuilding.net/docs/HBN-ResilientFlooring&ChemicalHazards-Report.pdf>, 2009:
- HEI Health Effects Institut, Sepcial report 16, Mobile-Source Air Toxics: a critical reviev of the literature on exposure and health effects: acetaldehyde - <http://pubs.healtheffects.org/getfile.php?u=388>, 2007:
- Hodgson, A. T., J. M. Daisey, K. R. R. Mahanama, J. Ten Brinke and L. E. Alevantis Use of volatile tracers to determine the contribution of environmental tobacco smoke to concentrations of volatile organic compounds in smoking environments - Environ. Int., 22, 1996: 295-307
- Hodgson, A. T., D. Faulkner, D. P. Sullivan, D. L. DiBartolomeo, M. L. Russell and W. J. Fisk Effect of outside air ventilation rate on volatile organic compound concentrations in a call center - Atmos. Environ., 37, 2003: 5517-5527
- Huang, Y.-T., C.-C. Chen, Y.-K. Chen, C.-M. Chiang and C.-Y. Lee Environmental test chamber elucidation of ozone-initiated secondary pollutant emissions from painted wooden panels in buildings - Build. Environ., 50, 2011: 135-140
- Huynh, C.-K. and T. Vu-Duc Intermethod comparisons of active sampling procedures and analysis of aldehydes at environmental levels - Anal. Bioanal. Chem., 372, 2002: 654-657
- INERIS Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: acétaldéhyde, 309 - Disponible sur <http://www.ineris.fr/substances/fr/glossaire/view/letter/A>, 2006:
- Jenkin, P. L., T. Phillips and J. Waldman Report to the California Legislature Environmental health conditions in California's portable classrooms - Disponible sur <http://www.arb.ca.gov/research/indoor/pes/pes.htm>, 2003:
- Jurvelin, J., M. Vartiainen, M. Jantunen and P. Pasanen Personal Exposure Levels and Microenvironmental Concentrations of Formaldehyde and Acetaldehyde in the Helsinki Metropolitan Area, Finland - J. Air Waste Manage., 51, 2001: 17-24
- Kabir, E. and K. H. Kim An investigation on hazardous and odorous pollutant emission during cooking activities - J. Hazard. Mater., 188, 2011: 443-454
- Kagi, N., S. Fujii, H. Tamura and N. Namiki Secondary VOC emissions from flooring material surfaces exposed to ozone or UV irradiation - Build. Environ., 44, 2009: 1199-1205
- Karl, T. G., T. J. Christian, R. J. Yokelson, P. Artaxo, W. M. Hao and A. Guenther The Tropical Forest and Fire Emissions Experiment: method evaluation of volatile organic compound emissions measured by PTR-MS, FTIR, and GC from tropical biomass burning - Atmos. Chem. Phys., 7, 2007: 5883-5897
- Katragadda, H. R., A. Fullana, S. Sidhu and Ñ. A. Carbonell-Barrachina Emissions of volatile aldehydes from heated cooking oils - Food Chem., 120, 2010: 59-65
- Koziel, J. A., J. Noah and J. Pawliszyn Field sampling ann ddetermination of formaldehyde in indoor air with solid-phase microextraction and on-fiber derivatisation - Environ. Sci. Technol., 35, 2001: 1481-1486
- Kunugita, N., K. Arashidani and T. Katoh (2011). Investigation of air pollution in large public buildings in Japan and of employees' personal exposure levels, Abdul-Wahab, S.A.
- Leungsakul, S., M. Jaoui and R. M. Kamens Kinetic mechanism for predicting secondary organic aerosol formation from the reaction of d-limonene with ozone, - Environ. Sci. Tech., 39, 2005: 9583-9594

- Li, J., Y. L. Feng, C. J. Xie, J. Huang, J. Z. Yu, J. L. Feng, G. Y. Sheng, J. M. Fu and M. H. Wu Determination of gaseous carbonyl compounds by their pentafluorophenyl hydrazones with gas chromatography/mass spectrometry - *Anal. Chim. Acta*, 635, 2009: 84-93
- Logue, J. M., T. E. McKone, M. H. Sherman and B. C. Singer Hazard assessment of chemical air contaminants measured in residences - *Indoor Air*, 21, 2011: 92-109
- Loh, M. M., E. A. Houseman, G. M. Gray, J. I. Levy, J. D. Spengler and D. H. Bennett Measured concentrations of VOCs in several non-residential microenvironments in the United States - *Environ. Sci. Tech.*, 40, 2006: 6903-6911
- Lovreglio, P., A. Carrus, S. Iavicoli, I. Drago, B. Persechino and L. Soleo Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk - *Journal of Environmental Monitoring*, 11, 2009: 955-961
- Lovreglio, P., A. Carrus, S. Lavicoli, I. Drago, B. Persechino and L. Soleo Indoor formaldehyde and acetaldehyde levels in the province of Bari, South Italy, and estimated health risk - *J. Environ. Monit.*, 11, 2009: 955-961
- Marchand, C., B. Bulliot, S. Le Calvé and P. Mirabel Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France) - *Atmos. Environ.*, 40, 2006: 1336-1345
- Missia, D. A., E. Demetriou, N. Michael, E. I. Tolis and J. G. Bartzis Indoor exposure from building materials: A field study - *Atmos. Environ.*, 44, 2010: 4388-4395
- Morrison, G. C. and W. W. Nazaroff Ozone Interactions with Carpet: Secondary Emissions of Aldehydes - *Environ. Sci. Tech.*, 36, 2002: 2185-2192
- Nicolas, M. I., O. Ramalho and F. o. Maupetit Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions - *Atmos. Environ.*, 41, 2007: 3129-3138
- Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français - Available: http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite_air_interieur_oqai_2006.pdf, 2006:
- Onishi, M., Y. Sekine, K. Sugihara, K. Kitasaka and H. Shimajiri A passive sampler for the determination of carbonyl compounds in indoor air employing O-(4-cyano-2-ethoxybenzyl)hydroxylamine as reactive adsorbant - *J. Health Sci.*, 53, 2007: 413-422
- OQAI Rapport exécutif des résultats de l'étude pilote à la définition de la campagne nationale dans les logements - 2002:
- OQAI Campagne de surveillance nationale sur la qualité de l'air intérieur dans les logements français - http://www.afsset.fr/upload/bibliotheque/901096605168212697057874284367/qualite_air_interieur_oqai_2006.pdf, 2006:
- OSHA Acroleine and/or formaldehyde - <http://www.osha.gov/dts/sltc/methods/organic/org052/org052.html>, 1989:
- Othmer, K. Encyclopedia of Chemical Technology. Acetaldehyde - I.J Wiley & Sons. New York, 1, 2004: 99-115
- Pesis, E., O. Dvir, O. Feygenberg, R. B. Arie, M. Ackerman and A. Lichter Production of acetaldehyde and ethanol during maturation and modified atmosphere storage of litchi fruit - *Postharvest Biol.Tech.*, 26, 2002: 157-165
- Rapport LCSQA-INERIS Mesure du formaldéhyde - <http://www.lcsqa.org/action/2008/air-interieur/mesure-formaldehyde>, 2008:

- Rapport LCSQA-INERIS Mesure du formaldéhyde - <http://www.lcsqa.org/action/2009/missions-diverses/mesure-formaldhehyde>, 2009:
- Rapport LCSQA and L. Chiappini Comparaison de différentes méthodes de prélèvement des aldéhydes en présence d'ozone, en atmosphères réelle et simulée - Disponible sur <http://www.lcsqa.org/rapport/2007/ineris/mesure-formaldehyde>, 2007:
- Rossignol, S., L. Chiappini, E. Perraudin, C. Rio, S. Fable, R. Valorso and J. F. Doussin Development of parallel sampling and analysis for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: a limonene ozonolysis study - *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 2012: 1459-1489
- Sai Hang Ho, S. and J. Z. Yu Feasibility of collection and analysis of airborne carbonyls by on-sorbent derivatization and thermal desorption - *Anal. Chem.*, 74, 2002: 1232-1240
- Sarigiannis, D. A., S. P. Karakitsios, A. Gotti, I. L. Liakos and A. Katsoyiannis Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk - *Environ. Int.*, 31, 2011: 743-765
- Sauer, C. G., J. T. Pisano and D. R. Fitz Tunable diode laser absorption spectrometer measurements of ambient nitrogen dioxide, nitric acid, formaldehyde, and hydrogen peroxide in Parlier, California - *Atmos. Environ.*, 37, 2003: 1583-1591
- Shendell, D. G., A. M. Winer, T. H. Stock, L. Zhang, J. Zhang, S. Maberti and S. T. Colome Air concentrations of VOCs in portable and traditional classrooms: Results of a pilot study in Los Angeles County - *J. Expo. Anal. Env. Epid.*, 14, 2004: 44-59
- St-Jean, M., A. St-Amand, N. L. Gilbert, J. C. Soto, M. Guay, K. Davis and T. W. Gyorkos Indoor air quality in Montreal area day-care centres, Canada - *Environ. Res.*, 118, 2011: 1-7
- Steinemann, A. C., I. C. MacGregor, S. M. Gordon, L. G. Gallagher, A. L. Davis, D. S. Ribeiro and L. A. Wallace Fragranced consumer products: Chemicals emitted, ingredients unlisted - *Environ. Impact Assess.*, 31, 2011: 328-333
- Stranger, M., S. S. Potgieter-Vermaak and R. Van Grieken Comparative overview of indoor air quality in Antwerp, Belgium - *Environ. Int.*, 33, 2007: 789-797
- Subramanian, P., G. M. Breuer and S. J. Reynolds Low Molecular Weight Carbonyls in Large Midwestern Office Buildings - *Int. J. Environ. An. Ch.*, 76, 2000: 215-239
- Uchiyama, S., S. Aoyagi and M. Ando Evaluation of a diffusive sampler for measurement of carbonyl compounds in air - *Atmos. Environ.*, 38, 2004: 6319-6326
- Uchiyama, S. and Y. Otsubo Simultaneous determination of ozone and carbonyls using trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene as an ozone scrubber for 2,4-dinitrophenylhydrazine-impregnated silica cartridge - *Anal. Chem.*, in press, 2008:
- Wang, H. and G. C. Morrison Ozone-surface reactions in five homes: surface reaction probabilities, aldehydes yields, and trends - *Indoor Air*, 20, 2010: 224-234
- Weng, M., L. Zhu, K. Yang and S. Chen Levels and health risks of carbonyl compounds in selected public places in Hangzhou, China - *J. Hazard. Mater.*, 164, 2009: 700-706
- Weschler, C. J. Changes in indoor pollutants since the 1950s - *Atmos. Environ.*, 43, 2009: 153-169
- Weschler, C. J., A. T. Hodgson and J. D. Wooley Indoor chemistry: ozone, volatile organic compounds, and carpets - *Environ. Sci. Tech.*, 26, 1992: 2371-2377
- Wu, X. M., M. G. Apte, R. Maddalena and D. H. Bennett Volatile Organic Compounds in Small- and Medium-Sized Commercial Buildings in California - *Environ. Sci. Technol.*, 45, 2011: 9075-9083

- Yeretzian, C., A. Jordan, R. Badoud and W. Lindinger From the green bean to the cup of coffee: investigating coffee roasting by on-line monitoring of volatiles - Eur. Food Res.Technol., 214, 2002: 92-104
- Zhang, J., P. J. Liou and Q. He Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposures for indoor and outdoor residential microenvironments - Environ. Sci. Tech., 28, 1994: 146-152
- Zhang, J., L. Zhang, Z. Fan and V. Ilacqua Development of the Personal Aldehydes and Ketones Sampler Based upon DNSH Derivatization on Solid Sorbent - Environ. Sci. Tech., 34, 2000: 2601-2607