

# MESURE DES ALDEHYDES DANS L'AIR AMBIANT A PARIS

Véronique EUDES, Christine BUGAJNY, Annie COURSIMAULT

Les aldéhydes font partie des Composés Organiques Volatils (COV) présents dans l'environnement. Naturellement émis, ils proviennent également de l'activité humaine. Ils sont à la fois des polluants primaires provenant de différentes sources, notamment de la combustion incomplète de produits organiques, mais aussi des polluants secondaires, émis lors de la photooxydation des COVs initiée par le rayonnement solaire.

Connus pour être odorants, leurs effets sur la santé ne sont pas totalement identifiés. Cependant, il a été prouvé qu'ils étaient irritants pour les muqueuses, notamment celles des voies respiratoires (nez, poumons), de plus ils sont également suspectés d'être vecteurs de cancer, mais les informations dans ce domaine restent incomplètes [1].

Les principaux aldéhydes rencontrés dans l'air ambiant sont le formaldéhyde (HCHO) et à un degré moindre les aldéhydes émis par les gaz d'échappement dont l'acétaldéhyde (CH<sub>3</sub>CHO), l'acroléine (CH<sub>2</sub>CHCHO) et le benzaldéhyde (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO) [1].

Pour le formaldéhyde, la teneur de fond naturelle est de l'ordre de quelques µg.m<sup>-3</sup>, cependant, en atmosphère urbaine la moyenne atteint 5 à 10 µg.m<sup>-3</sup>.

Compte tenu des effets nocifs de ces produits sur la santé et de leur rôle important dans la pollution photochimique, il apparaît intéressant aux pouvoirs publics, de mesurer et surveiller les teneurs observées en aldéhydes au sein d'une agglomération dans le cadre de la surveillance de la pollution d'origine automobile.

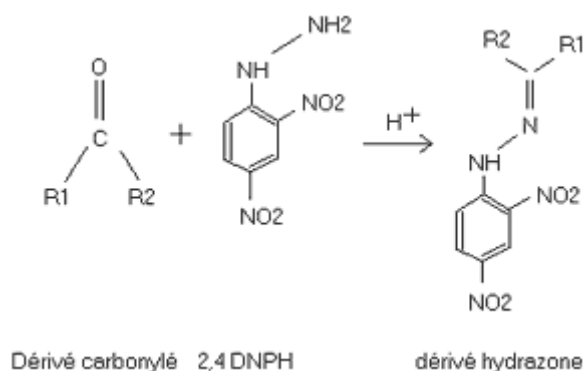
Depuis 1985, le Laboratoire Central a mis au point une méthode permettant de doser la présence des aldéhydes et des cétones dans l'air urbain [2]. Afin de déterminer si l'augmentation de dérivés oxygénés dans les carburants pouvait avoir une influence sur les teneurs mesurées en aldéhydes, un site de mesure proche de la circulation (site d'observation à faible circulation) a été choisi dans un premier temps pour effectuer la mise au point de l'analyse en réseau. Après la mise au point de la méthode et l'analyse des résultats observés, il a été décidé d'effectuer les mesures au niveau d'un site de fond pour observer l'influence de la photochimie sur la production d'aldéhydes.

Les principales étapes de la mise au point de cette méthode ainsi que les teneurs observées à Paris depuis 1996 sont présentées dans cet article :

## Prélèvement

### Principe de piégeage

La méthode utilisée est basée sur la réaction des composés carbonylés avec la 2,4-Dinitro phénylhydrazine (2,4-DNPH) [3]. Chaque composé carbonylé réagit en présence de DNPH en formant le dérivé de 2,4 dinitrophénylhydrazone correspondant.



Les hydrazones formées seront ensuite désorbées et analysées par chromatographie en phase liquide avec détection UV [2].

### Système de prélèvement

- **Choix de la cartouche imprégnée**

Pour prélever les aldéhydes on peut utiliser soit un barboteur avec une solution en milieu acide de DNPH, soit une cartouche imprégnée de cette solution. Pour des raisons de commodité et de conservation (absence d'évaporation), le laboratoire a utilisé des cartouches imprégnées de DNPH.

Pour atteindre des concentrations quantifiables par la technique d'analyse choisie, et compte tenu des teneurs en aldéhydes observées dans l'air, nous avons choisi d'effectuer des prélèvements de 24 heures à un débit de 700 ml.min<sup>-1</sup>.

Nature du support	Grains de silice de 500 à 1000µm de diamètre
Réactif	2,4 DNPH
Poids de réactif par cartouche	1mg
Capacité de piégeage	75 µg en aldéhyde total
Efficacité du piégeage des composés	>95 % pour un débit <1,5 l.min <sup>-1</sup>

L'air, contenant entre autre des dérivés carbonylés, passe par un réseau poreux constitué de silice soigneusement calibrée et imprégnée d'une quantité dosée de DNPH en milieu acide.

A la fin du prélèvement les cartouches doivent être bouchées et stockées à faible température.

- **Utilisation d'un filtre à ozone**

La méthode utilisée est inspirée de celle de la Norme NFX 43-264 pour le dosage des aldéhydes dans les atmosphères des lieux de travail, certains aldéhydes pouvant être libérés par les matériaux de construction de certains mobiliers ou de revêtement.

Différents travaux ont mis en évidence l'existence d'une interférence de la molécule d'ozone lors du prélèvement des aldéhydes [4]. Une réaction entre les hydrazones formées et l'ozone entraîne une perte des hydrazones formées. Le dosage des aldéhydes étant fondé sur le dosage des dérivés hydrazoniques, une sous-estimation de la concentration d'hydrazones entraîne une sous-estimation de la concentration en aldéhydes présents dans l'air analysé.

L'utilité et l'efficacité de l'utilisation d'un filtre à ozone a été démontrée.

Deux séries de prélèvements ont été effectuées sur des cartouches identiques. Pour l'une des séries, un filtre à ozone constitué d'un tube de cuivre dont la surface interne est recouverte d'iodure de potassium a été placé en amont de la cartouche de prélèvement.

Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence une sous-estimation des teneurs en formaldéhyde et acétaldéhyde, dans le cas où le filtre à ozone ne serait pas utilisé. Les pertes en aldéhydes peuvent atteindre 96,0 % pour le formaldéhyde et 98,4 % pour l'acétaldéhyde, pour une teneur en ozone de 115  $\mu\text{g.m}^{-3}$  [5]. Le pourcentage de perte en aldéhydes a pu être corrélé à la concentration en ozone (figure1). Les coefficients de corrélation sont de 0,965 pour le formaldéhyde et 0,968 pour l'acétaldéhyde.

Dans le cas de la non-utilisation du filtre à ozone, il serait peut-être possible de calculer les teneurs réelles de formaldéhyde et d'acétaldéhyde à partir des teneurs mesurées dans l'atmosphère.

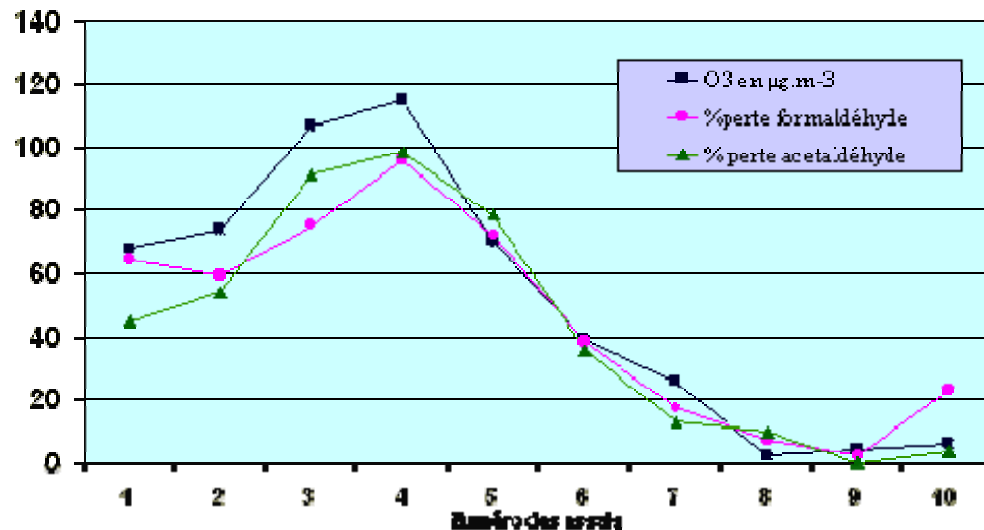


Figure 1 : Corrélation entre les pertes en formaldéhyde et acétaldéhyde obtenues sans utilisation du filtre à ozone et les concentrations en ozone atmosphérique

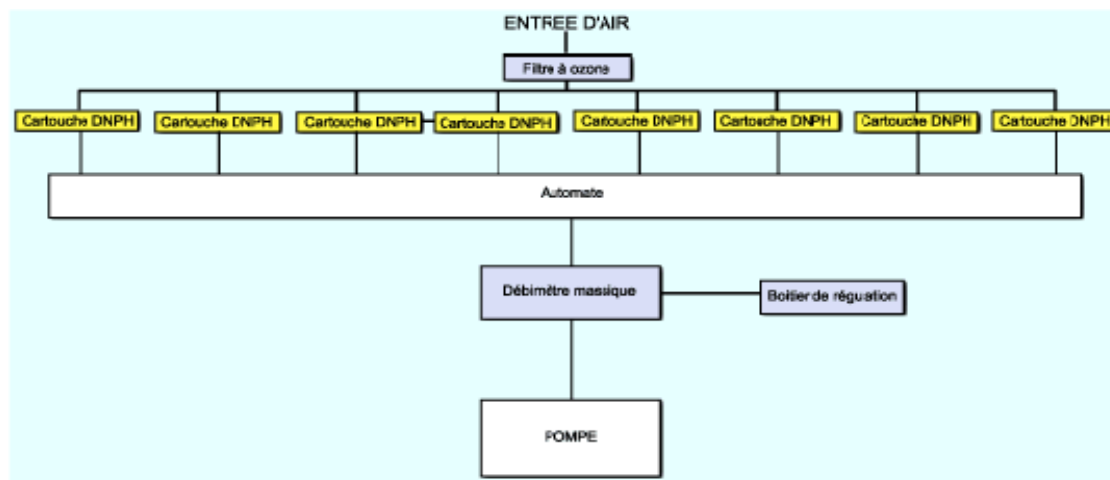
Un filtre à ozone étant disponible dans le commerce, ce dernier, après avoir été testé a été utilisé pour l'analyse en réseau.

- **Utilisation d'un automate**

Pour effectuer un prélèvement d'air sur ces cartouches, la méthode la plus simple est d'utiliser une pompe suivie d'un régulateur de débit massique (pour contrôler le débit d'aspiration) le tout relié à la cartouche imprégnée.

Désireux de récupérer un grand nombre de données (ce qui était incompatible avec le schéma de montage précédent), l'utilisation d'un système automatique permettant un prélèvement séquentiel des échantillons a été envisagée. Dans ce cas, une ligne de prélèvement a été nécessaire et des tests de répétabilité ont été effectués pour valider ce choix [5].

Le schéma de montage est indiqué ci-dessous. Les cartouches sont disposées sur un automate à horloge centralisée permettant l'ouverture séquentielle des voies de prélèvement.



Un filtre à ozone est placé en amont des cartouches imprégnées.

- **Armoire climatisée**

L'utilisation d'un automate, pose le problème de la conservation sur site des cartouches avant et après le prélèvement. En effet, les cartouches sont ouvertes dès leur mise en place sur l'automate et ne sont destinées à être relevées qu'une seule fois par semaine. Plusieurs jours peuvent donc s'écouler pour certaines cartouches entre le moment du prélèvement et son retour au laboratoire pour analyse. Une étude de conservation des cartouches après prélèvement a été effectuée [5].

Les essais réalisés ont montré que la technique de piégeage des aldéhydes sur cartouches imprégnées de DNPH peut être utilisée en réseau pour le dosage de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde.

Les échantillons peuvent être conservés à température ambiante (20°C à 25 °C, présence d'un climatiseur dans l'armoire de prélèvement) jusqu'à J+7 (J étant le jour du prélèvement) avant d'être analysés, ceci est vrai pour le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Pour l'acroléine, la perte en dérivé hydrazonique observée peut atteindre jusqu'à 90% si l'analyse est effectuée 48 heures après la fin du prélèvement [5; 6]. L'analyse de l'acroléine est donc incompatible avec l'utilisation d'un automate si l'analyse n'est pas effectuée immédiatement après la fin du prélèvement.

## Désorption et analyse

Les hydrazones fixées sur la cartouche sont libérées par élution avec de l'acétonitrile.

L'analyse de l'éluat est effectuée par chromatographie en phase liquide et détection à l'aide d'un spectromètre UV à la longueur d'onde de 365 nm [2].

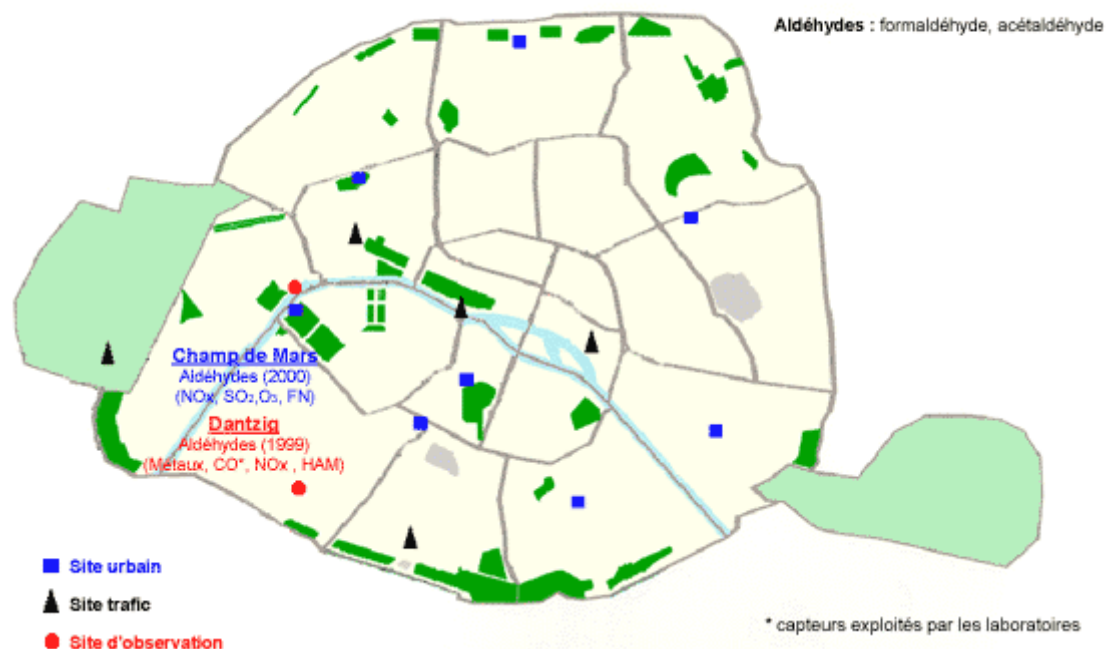
Les conditions analytiques sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

COLONNE	Type: C18 (Spheri5-RP18) Diamètre des particules : 5µm Dimensions: 220 x 4,6 mm
Précolonne	Diamètre des particules : 7 µm
PHASE MOBILE	Composition: H2O(A) Acétonitrile(B) THF(C)
	Gradient: T= 0 min : 60% A, 30% B, 10% C T= 1 min : 60% A, 30%B, 10% C T=11 min : 40% A, 60% B, 0 % C Débit : 1,5 ml/min
VOLUME INJECTE	Boucle d'échantillonnage de 20 µl
DETECTEUR	Type: UV Longueur d'onde: 365 nm

Le dosage des composés s'effectue par rapport à une courbe d'étalonnage réalisée à partir de mélanges d'hydrazones dans de l'acétonitrile.

## Lieux de prélèvement

### Sites parisiens de mesure des aldéhydes



### DANTZIG Site d'observation

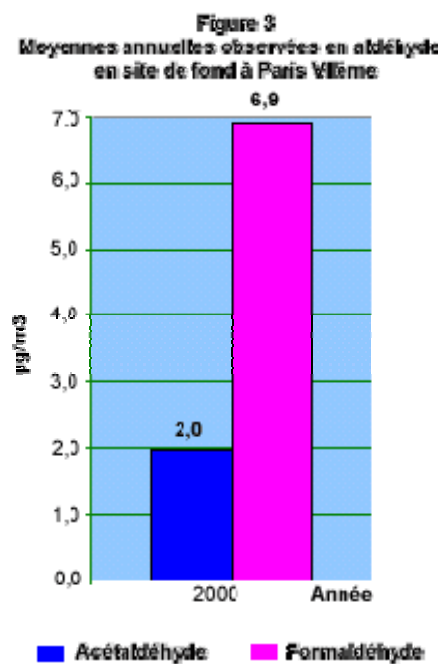
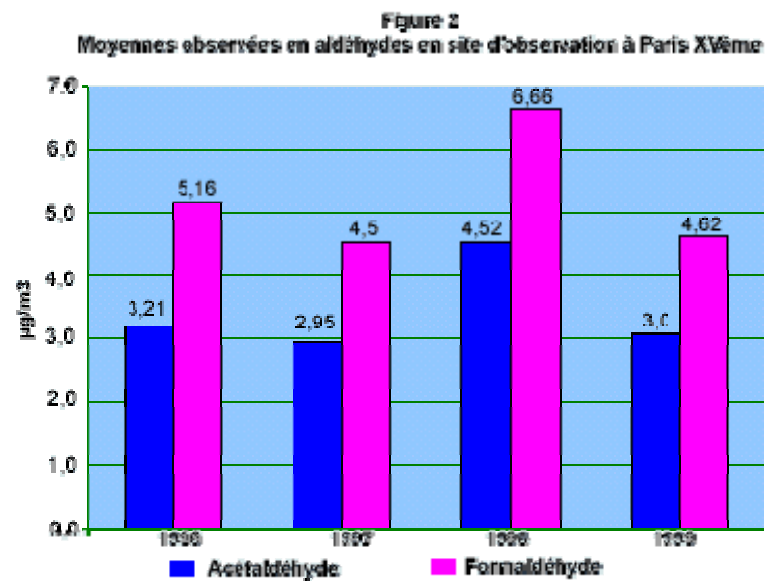
Pour les analyses en site de "proximité" à faible trafic automobile les prélèvements ont été effectués rue de Dantzig à PARIS dans le XVème arrondissement dans une rue à double circulation.  
Prélèvements effectués tous les 6 jours dans un premier temps puis tous les jours au cours de deux campagnes de 15 jours en avril et en septembre 1999 pour des durées d'échantillonnage de 24 heures.

## CHAMP DE MARS Site urbain de fond

Depuis décembre 2000, les prélèvements sont effectués tous les jours sur un site de fond au niveau de la station de mesure AIRPARIF située sur le Champ de Mars à proximité de la tour Eiffel à Paris VIIème, dans un jardin assez éloigné de toute circulation.  
L'air est collecté sur des périodes de 24 heures.

## Résultats

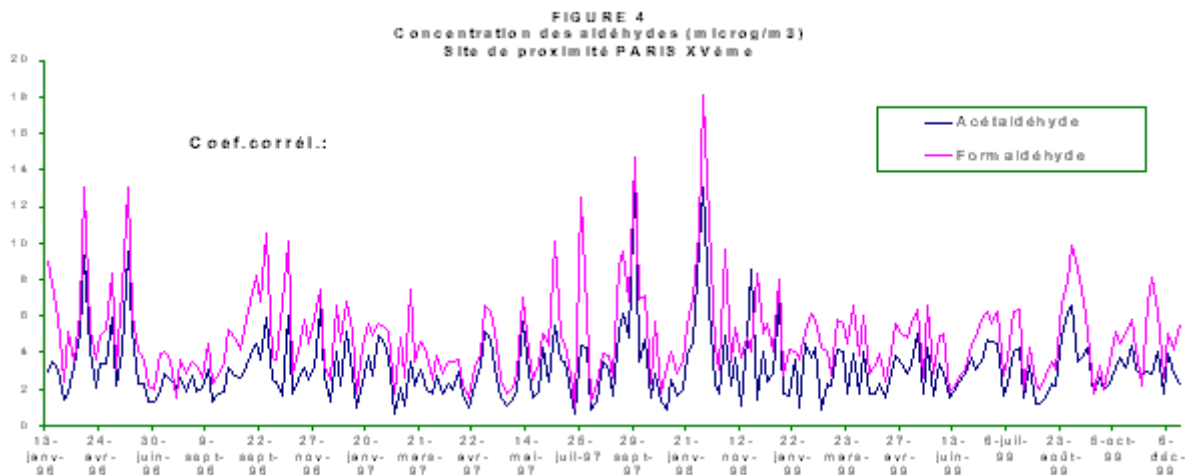
La première partie de l'étude effectuée sur le site de Paris Dantzig a permis la mise au point de la méthode ainsi que la faisabilité de la mise en place d'une analyse en réseau.



Les résultats obtenus ont mis en évidence la présence d'aldéhydes dans l'atmosphère de Paris à des concentrations comprises entre 4,5 et 6,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le formaldéhyde et de 2,9 à 4,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour l'acétaldéhyde en site de proximité (figure 2).

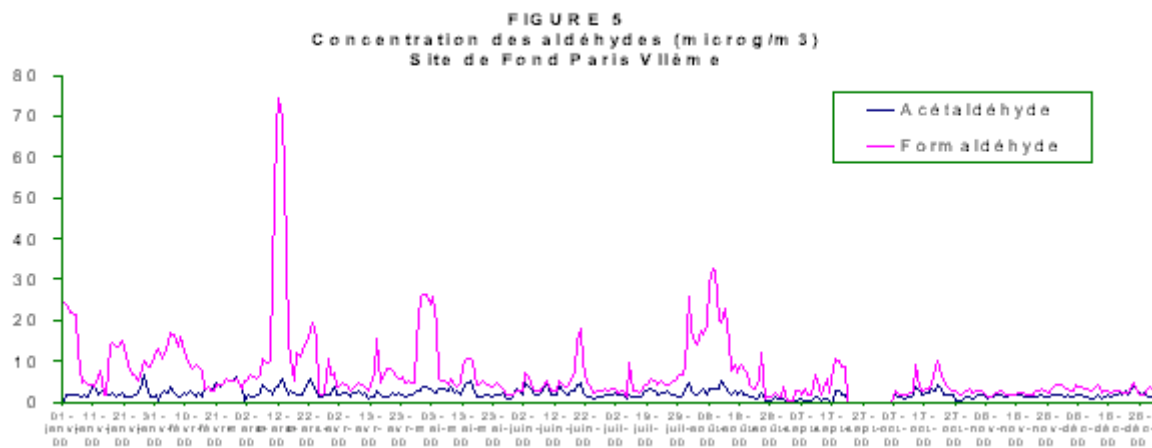
Sur le site de fond du Champs de Mars à Paris VIIème, on observe que la moyenne des teneurs mesurées en formaldéhyde (6,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est supérieure ou similaire à celle observée en site d'observation et qu'au contraire celle de l'acétaldéhyde (2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est en comparaison plus faible (figure 3).

De plus, si on reporte sur une même courbe les résultats journaliers obtenus sur le site de "proximité" depuis 1996 pour les deux aldéhydes suivis, on peut observer une très bonne corrélation entre les teneurs mesurées en formaldéhyde et en acétaldéhyde. Cette corrélation est supérieure à 0,85 (figure 4).



D'autre part, on observe également que la teneur en formaldéhyde dépasse rarement de plus de deux fois celle observée pour l'acétaldéhyde.

En traçant sur un même graphique les teneurs observées en formaldéhyde et en acétaldéhyde en 2000, on constate que la corrélation observée n'est plus valable pour le site de fond (figure 5). De plus, comme on peut l'observer sur les deux graphiques (figures 4 et 5), les concentrations mesurées en formaldéhyde sont beaucoup plus élevées que celles de l'acétaldéhyde et peuvent atteindre 75  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  soit plus de 10 fois la teneur mesurée en acétaldéhyde ce jour là qui était de 5,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .



Les valeurs les plus importantes observées sur cette courbe correspondent

- pour le mois de mars à une période de mise en vigilance au niveau de la pollution atmosphérique c'est à dire à un risque de dépassement des autres polluants indicateurs de pollution (O3, NOx, HAM)
- pour la période du 20 juillet au 15 août à des épisodes de pollution avec dépassement en ozone le 20 juillet et le 12 août

## Conclusion

Les mises au point et les analyses effectuées pendant plus de 4 ans sur un site d'observation à proximité d'un faible trafic automobile ont permis de valider la méthode de piègeage, l'analyse par chromatographie liquide avec détection UV et le système de prélèvement par automate pour la mesure du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde en réseau dans l'atmosphère de la ville de Paris.

Le dosage de l'acroléine est quant à lui impossible en réseau, son dosage devant être effectué immédiatement après prélèvement.

L'utilisation d'un filtre à ozone est fortement conseillée.

Le premier site de mesure était un site d'observation placé au voisinage d'une voie à circulation, les résultats obtenus montrent qu'à proximité du trafic automobile, il existe une bonne corrélation entre les teneurs observées en formaldéhyde et en acétaldéhyde.

Les résultats obtenus depuis 1 an sur un site de fond de mesure de pollution atmosphérique, montrent que l'influence du trafic automobile est moins importante, ils laissent plutôt suggérer une origine photochimique avec une émission plus importante de formaldéhyde dont certains pics sont en concordance avec des émissions plus importantes d'autres polluants.

L'analyse des résultats obtenus sur plusieurs années devrait permettre de vérifier cette influence de la photochimie.

## Bibliographie

- 1 Société Française de Santé Publique - La pollution atmosphérique d'origine automobile et la santé publique - Mai 1996.
- 2 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris - Pollution atmosphérique et nuisances - Rapports 1985, 1986, 1987 et 1995
- 3 Norme NF X 43-264 - Air des lieux de travail : détermination de la teneur en formaldéhyde. - Octobre 1990.
- 4 Arnts R.R., Tejada S.B. - 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference - Environ. Sci. Technol., 1989, 23, 1428.
- 5 Laboratoire Central de la Préfecture de Police de Paris - Pollution atmosphérique et nuisances - Rapport 1999.
- 6 Risner C. - High-Performance Liquid Chromatographic determination of major carbonyl compounds from various sources in ambient air - Journal of Chromatographic Science, 1995, 33, 168.