



Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration

Mélanie Nicolas

► To cite this version:

Mélanie Nicolas. Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration. Océan, Atmosphère. Université Paris-Diderot - Paris VII, 2006. Français. NNT : . tel-00134593

HAL Id: tel-00134593

<https://theses.hal.science/tel-00134593>

Submitted on 2 Mar 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**OZONE ET
QUALITE DE L'AIR INTERIEUR :
INTERACTIONS AVEC
LES PRODUITS DE CONSTRUCTION
ET DE DECORATION**

Mélanie NICOLAS

Décembre 2006

Thèse de Doctorat de l'Université Paris 7 – Denis Diderot

UFR de Chimie

Ecole Doctorale des Sciences de l'Environnement d'Ile de France

Pour l'obtention du diplôme de

Docteur en Sciences

Spécialité : **Chimie de la Pollution Atmosphérique et Physique de l'Environnement**

Présentée par

Mélanie NICOLAS

OZONE ET QUALITE DE L' AIR INTERIEUR : INTERACTIONS AVEC LES PRODUITS DE CONSTRUCTION ET DE DECORATION
--

Soutenue le 12 octobre 2006 devant le jury composé de :

Henri WORTHAM	Professeur, Université d'Aix-Marseille Laboratoire de Chimie et Environnement (LCE)	Président
Francis ALLARD	Professeur, Université de La Rochelle Laboratoire d'Etude des Phénomènes de Transfert Appliqués au Bâtiment (LEPTAB)	Rapporteur
Christian GEORGE	Directeur de Recherche CNRS, Lyon Laboratoire d'Application de la Chimie à l'Environnement (LACE)	Rapporteur
Christian ELICHEGARAY	Chef du Département Surveillance de la Qualité de l'Air, ADEME	Examinateur
François MAUPETIT	Ingénieur de Recherche, CSTB Pôle Evaluation Sanitaire des Produits de Construction	Co-Directeur de thèse
Jean-Louis COLIN	Professeur, Université Paris 7 Laboratoire Inter-Universitaire des Systèmes Atmosphériques (LISA)	Directeur de thèse

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)

Département du Développement Durable – Divisions Santé – Laboratoire de Chimie

84, avenue Jean-Jaurès Champs-sur-Marne 77421 Marne-la-Vallée Cedex 1

A Denis, Raymond et Louis.
A mes parents et à mon frère.

Merci...

A Monsieur Jean-Louis Colin, qui en acceptant d'être mon directeur de thèse malgré un sujet plutôt en marge de ses thématiques de recherches, a permis à ce travail d'exister.

A Messieurs Francis Allard et Christian George, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse et pour la rapidité avec laquelle ils ont lu mon manuscrit ainsi que l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail.

A Messieurs Christian Elichegaray et Henri Wortham, pour avoir été des examinateurs très impliqués lors de mon jury de thèse. Je n'oublie pas non plus Madame Marie-Claude LEMAIRE, à l'origine du soutien financier de l'ADEME pour mon étude.

A Messieurs Philippe Duchêne-Marullaz et Jean-Christophe Visier, pour m'avoir accueillie au sein du Département du Développement Durable ainsi qu'à Monsieur Christian Cochet en charge de la division Santé.

A mes deux « chefs », initiateurs du sujet de DEA et encadrants formant un binôme très actif durant toute la durée de la thèse, pour la confiance qu'ils m'ont accordée durant toutes ces années et pour m'avoir donné les moyens de mener à bien ce travail :

A Monsieur François Maupetit, merci pour ses conseils, son écoute et ses critiques qui m'ont permis de repousser mes limites pour sans cesse avancer.

A Monsieur Olivier Ramalho, merci pour son implication, sa disponibilité, son aide précieuse et pour ces fameux « Question... » m'obligeant à une perpétuelle justification des résultats.

A Monsieur Jean-François Doussin, pour son implication dans mon travail et pour m'avoir initiée à Facsimile.

A l'équipe du laboratoire Pollem, pour m'avoir permise de m'insérer dans leurs analyses avec parfois des arrivées d'innombrables tubes ou autres cartouches de prélèvements.

A l'équipe Ventilation, pour leur aide durant les campagnes de mesure réalisées dans MARIA, qui fut ma résidence estivale pendant mes années de thèse !

A toutes les personnes de la division Santé, membres permanents ou non, pour leur sympathie.

A mes camarades du LISA qui m'ont gardé une petite place malgré mon expatriation au CSTB.

A mes coéquipiers de volley, mes compagnons de plongée sous-marine, mes camarades thésards, pour tous les bons moments passés ensemble.

A Thi-Lan, ma colocataire de bureau(x) (« Il fait pas un peu chaud ici ? »), Mickael, mon binôme pour les histoires (« C'est pas vrai ! »), Hélène, ma coéquipière des grandes soirées (ah, l'Italie...), pour leur présence et leur gentillesse.

A Fanfan et Hervé, pour leur amitié de tous les instants, leurs encouragements et leur soutien.

A Kalthoum et Sandrine, parce qu'elles sont elles.

Aux petits lutins qui ont éclairé par leurs sourires les moments qui tendaient à s'assombrir : Loris et Elena, Ilan et Rosita.

A mon petit frère, David, qui a supporté mes humeurs et à ma sœur de cœur, Christine, pour son soutien.

A mes parents, bien sûr je me devais de terminer par eux, pour leur soutien inconditionnel, pour avoir su gérer mon moral parfois vacillant et parce qu'ils ont toujours été présents lorsqu'il le fallait.

A toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à faire de ce travail une expérience enrichissante et agréable.

Ozone et Qualité de l'air intérieur : Interactions avec les produits de construction et de décoration

L'impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur a été étudié par une double approche permettant d'une part, de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de disparition de l'ozone au contact des surfaces intérieures et d'identifier les produits de réactions, et d'autre part, d'étudier le transfert de l'ozone depuis l'extérieur vers l'intérieur et son comportement in situ, notamment en période de pics de pollution photochimique.

Un banc d'exposition contrôlée a été mis au point pour étudier les interactions entre l'ozone et seize produits de construction et de décoration fréquemment rencontrés dans les environnements intérieurs. Pour tous les matériaux testés, une disparition d'ozone significative, comprise entre 8% pour une peinture glycérophthalique et 89% pour un lambris en pin brut, a été observée. Des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone sur les matériaux variant de 0,003 à 0,158 cm·s⁻¹ ont été calculées. Les émissions des matériaux sont modifiées en présence d'ozone. Certains composés sont détectés en concentrations inférieures (styrène, alcènes C₁₂) tandis que d'autres sont retrouvés en concentrations nettement supérieures, notamment des aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde, benzaldéhyde, C₅ à C₁₀), des cétones et des acides carboxyliques. Lors d'essais conduits sur un lambris en pin, la prédominance des mécanismes hétérogènes dans la disparition d'ozone a été mise en évidence, la contribution des réactions en phase homogène étant estimée entre 5 et 20 %.

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. Il apparaît que la pollution extérieure (NO, NO₂ et O₃) est complètement transférée dans la pièce par le système de ventilation. 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'hexaldéhyde, le benzaldéhyde et le nonanal. Il apparaît 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. Les variations quotidiennes des concentrations intérieures de l'ozone et de certains composés (formaldéhyde, hexaldéhyde) soulignent le rôle de la réactivité chimique et des paramètres environnementaux (surtout la température) sur les émissions de certains matériaux, et donc sur leurs concentrations dans l'air intérieur.

Un modèle simple de prédiction des concentrations intérieures de polluants a été mis au point. Les prévisions sont réalisées d'après les concentrations extérieures des polluants et intègrent la réactivité en phase homogène et en phase hétérogène. Pour NO, les données simulées et réelles sont quasiment identiques tandis que le modèle surestime les concentrations intérieures de NO₂, probablement du fait de l'absence de prise en compte du dépôt de NO₂ sur les surfaces intérieures. Les prévisions des concentrations intérieures d'ozone sont très satisfaisantes.

Mots Clés : Air intérieur. Ozone. Emissions. COV. Aldéhydes. Transfert. Réactivité. Vitesse de dépôt.

Ozone and Indoor Air Quality: Interactions with building products

The impact of ozone on indoor air quality has been studied using a double approach aimed at providing a better understanding of the ozone removal mechanisms on indoor surfaces and of ozone-induced reaction products identification, and to study the ozone outdoor-to-indoor transfer during photochemical pollution episodes.

An experimental setup has been developed to study the interactions between ozone and sixteen building materials frequently used indoors. For all tested materials, a significant ozone removal was observed: ranging between 8% on a paint and 89% on a pinewood board. Ozone deposition velocities on the different tested materials varied from 0.003 to 0.158 cm·s⁻¹. When materials are exposed to ozone, their emissions are modified. Some compounds are detected in lower concentrations (styrene, C₁₂ alkene) while others compounds are detected at higher concentrations, particularly aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde, C₅ to C₁₀ aldehydes), ketones and carboxylic acids. Tests were performed on pinewood board to characterize the relative contribution of heterogeneous and homogenous reactions on the ozone removal. Heterogeneous surface reactions prevailed since gas-phase reactions were limited to 5-20%.

The impact of photochemical pollution on indoor air quality was studied during summer of 2003 and 2004 in the CSTB experimental house MARIA. Outdoor pollution (NO, NO₂ and O₃) is completely transferred indoors through the ventilation system. 80% to 95% of ozone is eliminated indoors, showing the presence of important ozone sinks. Reaction by-products were identified, in particular formaldehyde hexaldehyde, benzaldehyde and nonanal. Heterogeneous reactions prevailed on gas-phase reactions, although alpha-pinene ozonolysis has been observed. Daily variations of ozone, formaldehyde and hexaldehyde indoor concentrations underlined the role of indoor chemistry and of environmental parameters (especially temperature) on the emissions of materials, and consequently on their indoor concentrations.

A simple model for predicting indoor pollution was developed. Input parameters were the corresponding outdoor pollutant concentrations. Both homogeneous and heterogeneous reactions were considered in the model. The model overestimated the indoor NO₂ concentrations, presumably because NO₂ surface deposition was not considered. An excellent agreement between predicted and measured indoor NO and ozone concentrations has been obtained.

Keywords: Indoor air quality. Ozone. Emissions. VOC. Aldehydes. Transfer. Indoor chemistry. Deposition velocity.

Avant-propos

Cette étude, qui a bénéficié d'un cofinancement par l'ADEME et le CSTB, a fait l'objet de plusieurs publications et communications dans le cadre de revue internationale, de conférences internationales et nationales.

- REVUE INTERNATIONALE AVEC COMITE DE LECTURE

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

Reactions between ozone and building products : impact on primary and secondary emissions.
Atmospheric Environment (2006), doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.06.062

- CONFERENCES INTERNATIONALES AVEC COMITE DE LECTURE ET PUBLICATIONS DES ACTES

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F., Doussin J.F., Colin J.L.

Predicting indoor ozone and NOx concentrations.
Proceedings of the 8th International Conference of Healthy Buildings 2006, Porto, Abst. p 43.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

Reactions between ozone and building products : impact on primary and secondary emissions.
Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate 2005, Beijing-China, vol. 2, p 2118-2122.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

A preliminary field study of indoor chemistry.
Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate 2005, Beijing-China, vol. 2, p 1739-1743.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F., Pibiri M.C., Roulet C.A.

Potential interactions between ozone and essential oils used indoors.
Indoor Air, vol. 15 (11), Abstract n°2.9-65, 2005.
🏆 Best poster award .

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

Indoor air quality impacted by ozone induced reactions.
Geophysical Research, Abstracts, vol. 7, 03088, 2005 - European Geosciences Union General Assembly 2005, Vienna.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

Impact of ozone on indoor air quality: a preliminary field study.
Proceedings of the 7th International Conference of Healthy Buildings 2003, Singapore, vol. 1, p 247-252

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F.

Experimental study of reactions between ozone and building products.
Proceedings of the 7th International Conference of Healthy Buildings 2003, Singapore, vol. 2, p 343-348.
🏆 Best poster award.

- **CONFERENCES NATIONALES**

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F. (2006)

Ozone et environnements intérieurs : interactions avec les produits de construction
Colloque PRIMEQUAL 2, 24-25 janvier 2006, Strasbourg

Nicolas M.

Impact de l’ozone sur la qualité de l’air intérieur.

Journées du Réseau Scientifique et Technique, 2005 – Lyon.

Nicolas M.

Impact de l’ozone sur la qualité de l’air intérieur : étude du transfert extérieur – intérieur.

2^{ème} Journée Interdisciplinaire sur le Qualité de l’Air, 2004 – Lille.

Table des matières

Liste des tableaux et des figures.....	7
Nomenclature.....	11
Introduction	13
Chapitre I : Ozone et qualité de l'air intérieur	15
1. A PROPOS DE L'OZONE	15
1.1. Généralités	15
1.2. Impact sanitaire de l'ozone	17
1.2.1. Affectations et pathologies	17
1.2.2. Pollution atmosphérique et mortalité.....	17
1.3. Etat de la pollution par l'ozone en France	19
1.3.1. Législation.....	19
1.3.2. Evolution de la concentration d'ozone	20
1.3.3. Situations extrêmes.....	21
2. ORIGINES DE L'OZONE DANS LES ENVIRONNEMENTS INTERIEURS	22
2.1. Sources fixes de production	22
2.1.1. Purificateurs et ionisateurs d'air.....	22
2.1.2. Utilisation de rayonnements UV	22
2.2. Transfert depuis l'air extérieur.....	23
2.2.1. Niveau d'ozone à l'intérieur	23
2.2.2. Ratio des concentrations d'ozone	23
2.2.3. Influence du taux de renouvellement d'air	25
3. COMPORTEMENT DE L'OZONE DANS LES ENVIRONNEMENTS INTERIEURS	26
3.1. Réactivité de l'ozone en phase homogène	27
3.1.1. Conditions de réactivité.....	27
3.1.2. Mécanismes d'ozonolyse.....	30
3.1.3. Produits de réaction	31
3.1.4. Formation d'Aérosols Organiques Secondaires	32
3.2. Interactions entre l'ozone et les produits de construction et de décoration	33
3.2.1. A propos des produits de construction et de décoration (« matériaux »).....	34
3.2.2. Disparition de l'ozone au contact des matériaux	36
3.2.3. Impact de l'ozone sur les émissions des matériaux	37
3.3. Impact sanitaire des réactions impliquant l'ozone	39
3.3.1. Identification des produits de réaction irritants	39
3.3.2. Etudes expérimentales	39
Chapitre II : Matériel et méthodes	41
1. BANC D'EXPOSITION CONTROLEE A L'OZONE	41
1.1. Présentation du dispositif.....	41
1.1.1. Conception.....	41
1.1.2. Description	42
1.2. Configurations.....	47
1.2.1. Étude de la réactivité globale.....	48
1.2.2. Étude des réactivités en phase homogène et en phase hétérogène.....	48

2. METHODES DE MESURE	49
2.1. Mesure des Composés Organiques Volatils par GC/MS	49
2.1.1. Principe de mesure	49
2.1.2. Analyse par GC/MS	49
2.1.3. Interférences dues à la présence d'ozone.....	50
2.2. Mesure des produits de réaction par GC/MS	53
2.2.1. Principe de mesure	53
2.2.2. Méthode.....	54
2.2.3. Analyse par GC/MS	55
2.2.4. Interférences dues à la présence d'ozone.....	55
2.3. Mesure des aldéhydes par HPLC	56
2.3.1. Principe de mesure	56
2.3.2. Analyse par HPLC.....	56
2.3.3. Interférences dues à la présence d'ozone.....	57
2.4. Mesure de l'ozone.....	60
2.4.1. Principe de mesure	60
2.4.2. Étalonnage.....	62
2.5. Mesure des oxydes d'azote	62
2.5.1. Principe de mesure	62
2.5.2. Étalonnage.....	64
3. MATERIAUX TESTES	64
3.1. Critères de choix	64
3.2. Matériaux sélectionnés.....	64

Chapitre III : Interactions entre l'ozone et les matériaux 67

1. DISPARITION DE L'OZONE SUR LES MATERIAUX.....	67
1.1. Caractérisation du dépôt d'ozone sur les matériaux	67
1.1.1. Mesure de l'abatement d'ozone.....	67
1.1.2. Evolution de l'abatement d'ozone.....	69
1.1.3. Vitesse de dépôt de l'ozone sur les matériaux.....	70
1.2. Répétabilité de l'essai et influence des paramètres environnementaux	74
1.2.1. Répétabilité de l'essai.....	74
1.2.2. Concentration d'ozone générée	76
1.2.3. Type d'exposition à l'ozone	77
1.2.4. Humidité relative.....	79
2. INFLUENCE DE L'OZONE SUR LES EMISSIONS DES MATERIAUX	81
2.1. Réaction globale de l'ozone sur les matériaux	81
2.1.1. Influence de l'ozone sur les différents matériaux.....	81
2.1.2. Conclusion sur la réactivité globale de l'ozone sur différents matériaux.....	88
2.2. Réactions de l'ozone en phase homogène et en phase hétérogène	92
2.2.1. Influence de l'ozone sur la dalle PS ₂	94
2.2.2. Influence de l'ozone sur la moquette envers SBR ₂	104
2.2.3. Influence de l'ozone sur le lambris R.....	111
3. CONCLUSION.....	123

Chapitre IV : Impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur 125

1. PRESENTATION	125
1.1. La maison expérimentale MARIA.....	125
1.1.1. Description	125
1.1.2. Caractérisation aéraulique	126

1.2. Métrologie.....	127
1.2.1. Paramètres mesurés	127
1.2.2. Matériaux installés dans la pièce	128
1.2.3. Stratégie de mesure.....	129
2. CAMPAGNES DE MESURES.....	132
2.1. Paramètres environnementaux	132
2.1.1. Température et humidité relative.....	132
2.1.2. Ventilation.....	135
2.2. NO, NO ₂ et O ₃	136
2.2.1. Concentrations extérieures et intérieures	136
2.2.2. Ratios I/E, influence des matériaux et de la ventilation.....	144
2.3. COV et aldéhydes	149
2.3.1. Concentrations extérieures et intérieures	149
2.3.2. Influence des matériaux et de leurs interactions avec l’ozone.....	160
2.3.3. Influence des conditions environnementales	162
2.4. Relations entre l’ozone, les COV, les aldéhydes, l’humidité et la température.....	170
3. MODELISATION.....	171
3.1. Choix du modèle	171
3.2. Définition du modèle	172
3.2.1. Paramètres	172
3.2.2. Eléments	173
3.3. Simulations	174
3.3.1. Concentrations intérieures de NO, NO ₂ et O ₃	175
3.3.2. Concentrations intérieures de COV et d’aldéhydes	180
3.4. Conclusion	183
Conclusion générale	185
Références bibliographiques	191
Annexes.....	209

Liste des tableaux et des figures

Tableaux

Tableau I-1 : Nombre et taux de décès anticipés attribuables à l’ozone durant la canicule (population tous âges).....	19
Tableau I-2 : Seuils d’exposition à l’ozone (Décrets n° 2002-213 et n° 2003-1085)	19
Tableau I-3 : Quelques exemples de mesures des ratios I/E de l’ozone	24
Tableau I-4 : Exemples de ratios I/E en fonction du TRA appliqué	25
Tableau I-5 : Exemples de COV et leurs sources dans les environnements intérieurs	27
Tableau I-6 : Sources intérieures de substances pouvant subir une ozonolyse et principaux produits de réaction stables.....	29
Tableau I-7 : Rendements de formation du radical hydroxyle pour plusieurs terpènes et alcènes	31
Tableau I-8 : Exemples de COV et d’aldéhydes émis par les matériaux	34
Tableau I-9 : Caractéristiques des chambres d’essais d’émission.....	35
Tableau II-1 : Stabilité de la température et de l’humidité dans les deux lignes d’essai	42
Tableau II-2 : Comparaison de différentes conditions expérimentales	45
Tableau II-3 : Caractéristiques de l’analyse des COV par TD/GC/FID/MS.....	49
Tableau II-4 : Caractéristiques de l’analyse des COV par GC/MS.....	55
Tableau II-5 : Caractéristiques des fragments des dérivés PFBHA et BSTFA.....	55
Tableau II-6 : Caractéristiques de l’analyse des aldéhydes par HPLC	57
Tableau II-7 : Aldéhydes et leur temps de rétention, identifiés par HPLC.....	57
Tableau II-8 : Principales caractéristiques des matériaux testés.....	66
Tableau III-1 : Conditions expérimentales – Etude de la disparition d’ozone sur les matériaux.....	67
Tableau III-2 : Concentrations d’ozone mesurées lors de l’étude de la réactivité globale.....	68
Tableau III-3 : Principaux COV émis et leurs constantes de réaction avec l’ozone	71
Tableau III-4 : Synthèse de quelques vitesses de dépôt apparentes ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$).....	73
Tableau III-5 : Concentrations d’ozone mesurées lors de la validation du banc d’essai	74
Tableau III-6 : Conditions expérimentales – Influence de la concentration d’ozone.....	76
Tableau III-7 : Concentrations d’ozone mesurées – Influence du type d’exposition.....	78
Tableau III-8 : Conditions expérimentales – Influence de l’humidité relative	80
Tableau III-9 : Influence d’une exposition à l’ozone sur les émissions des matériaux.....	89
Tableau III-10 : Facteur d’émissions ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) des aldéhydes 24 heures après la mise en chambre des matériaux	91
Tableau III-11 : Concentrations d’ozone lors de l’étude des réactions globales.....	93
Tableau III-12 : Concentrations d’ozone lors de l’étude des réactions homogènes seules	93
Tableau III-13 : Aldéhydes issus d’ozonolyse et d’oxydation des constituants de l’huile de lin.....	110
Tableau III-14 : Produits d’ozonolyse de l’alpha-pinène.....	121
Tableau IV-1 : Récapitulatif des campagnes de mesures.....	131
Tableau IV-2 : Mesures du TRA lors de la campagne 2004.....	135
Tableau IV-3 : Concentrations horaires ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ratios I/E journaliers et vitesses apparentes de dépôt ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour NO , NO_2 et O_3	140
Tableau IV-4 : Concentrations de NO_2 dans les environnements intérieurs.....	142
Tableau IV-5 : Concentrations intérieures moyennes de COV et d’aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) avant ajout des matériaux.....	151
Tableau IV-6 : Autres composés identifiés en concentration supérieure à $1\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	152
Tableau IV-7 : Variations des concentrations d’exposition des COV et des aldéhydes émis par les matériaux ajoutés dans la pièce d’étude ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	161
Tableau IV-8 : Variations des concentrations des COV et aldéhydes dans la pièce ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).....	161
Tableau IV-9 : Paramètres des corrélations entre la température ($^{\circ}\text{C}$) ou l’humidité spécifique ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) et les concentrations de formaldéhyde ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	167
Tableau IV-10 : Données cinétiques utilisées dans le modèle	174
Tableau IV-11 : Synthèse de vitesses de dépôt de NO_2 sur des matériaux	177

Figures

Figure I-1 : Episodes de pollution photochimique à l'ozone observés à Paris.....	16
Figure I-2 : Excès de risque liés à l'ozone et à la température durant la canicule (population tous âges)	18
Figure I-3 : Evolution des concentrations a) mensuelles et b) annuelles d'ozone sur l'agglomération parisienne [AIRPARIF, 2005]	20
Figure I-4 : Evolution de la concentration horaire d'ozone le 29 juillet 2004	20
Figure I-5 : Bilan régional des épisodes d'ozone durant l'été 2003 [Elichegaray et al., 2003]	21
Figure I-6 : Principales sources de COV susceptibles de réagir avec l'ozone dans les environnements intérieurs	26
Figure I-7 : Interactions entre l'ozone et les matériaux dans les environnements intérieurs	34
Figure II-1 : Photographie du banc d'exposition contrôlée à l'ozone	41
Figure II-2 : a) Sonde thermohygrométrique. b) Enregistreur de données	42
Figure II-3 : a) Générateur d'ozone. b) Rendement du générateur d'ozone [UVP, 2000]	43
Figure II-4 : Stabilité de la génération d'ozone	44
Figure II-5 : Chambres d'essai d'émission	46
Figure II-6 : Inertie des chambres d'essai d'émission	46
Figure II-7 : Configurations a) n° 1 et b) n° 2 du banc d'exposition contrôlée à l'ozone.....	47
Figure II-8 : Tube à adsorption pour la mesure des COV	49
Figure II-9 : Mesures des COV par prélèvements sur Tenax TA	50
Figure II-10 : Epurateur d'ozone commercial	51
Figure II-11 : Mesure des COV avec utilisation d'un épurateur d'ozone	51
Figure II-12 : Mesure des COV et aldéhydes en absence d'ozone	52
Figure II-13 : Mesure des COV et aldéhydes en présence d'ozone	52
Figure II-14 : Appareillages utilisés pour la technique de dérivation	54
Figure II-15 : Cartouche d'adsorption pour la mesure des aldéhydes.....	56
Figure II-16 : Mesure des aldéhydes par prélèvements sur DNPH.....	58
Figure II-17 : Influence de la concentration d'ozone sur l'apparition des aldéhydes	58
Figure II-18 : Mesure des aldéhydes avec utilisation d'un épurateur d'ozone	59
Figure II-19 : Mesure des aldéhydes en absence d'ozone après 24 heures.....	59
Figure II-20 : Mesure des aldéhydes en présence d'ozone	60
Figure II-21 : Analyseur d'ozone.....	60
Figure II-22 : Schéma de principe de l'analyseur d'ozone	61
Figure II-23 : Contrôle de l'étalon interne de l'analyseur d'ozone.....	62
Figure II-24 : Analyseur d'oxydes d'azote	62
Figure II-25 : Schéma de principe de l'analyseur d'oxydes d'azote.....	63
Figure II-26 : Éprouvettes de moquette envers textile et de peinture	65
Figure III-1 : Evolution de l'abattement d'ozone pour chacun des matériaux testés.....	69
Figure III-2 : Vitesses de dépôt de l'ozone en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les seize matériaux testés	72
Figure III-3 : Concentrations d'ozone en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mesurées lors des six essais de répétabilité.....	75
Figure III-4 : Influence de la concentration d'ozone générée sur la vitesse de dépôt de l'ozone sur le lambris R	77
Figure III-5 : Concentrations d'ozone et des vitesses de dépôt en fonction de l'exposition.....	78
Figure III-6 : Influence de l'humidité relative sur la vitesse de dépôt de l'ozone.....	80
Figure III-7 : Emissions de la dalle PS ₁ (*aldéhydes quantifiés en GC/MS).....	82
Figure III-8 : Emissions du lambris M.....	82
Figure III-9 : Emissions du lambris N	83
Figure III-10 : Emissions du linoléum (*aldéhydes quantifiés en GC/MS).....	83
Figure III-11 : Emissions de la moquette envers bitume (*aldéhydes quantifiés en GC/MS).....	84
Figure III-12 : Emissions de la moquette envers PVC.....	84

Figure III-13 : Emissions de la moquette envers SBR ₁ (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)	85
Figure III-14 : Emissions de la moquette envers textile (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)	85
Figure III-15 : Emissions du papier peint J (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)	86
Figure III-16 : Emissions du papier peint L (*aldéhydes quantifiés en GC/MS).....	86
Figure III-17 : Emissions de la peinture (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)	87
Figure III-18 : Emissions du carreau de plâtre.....	87
Figure III-19 : Emissions du sol PVC (*aldéhydes identifiés en GC/MS)	88
Figure III-20 : Contributions relatives des réactions de l’ozone en phase homogène et en hétérogène.....	93
Figure III-21 : Dalle PS ₂ a) non exposée et b) exposée à l’ozone vue au MEB.....	94
Figure III-22 : Influence de l’ozone sur les COV et les aldéhydes émis par la dalle PS ₂	95
Figure III-23 : Chromatogrammes de la dalle PS ₂ , après simple et double dérivations (réactions globales).....	97
Figure III-24 : Influence de l’ozone sur les COV et aldéhydes émis par la dalle PS ₂	98
Figure III-25 : Chromatogrammes de la dalle PS ₂ , après simple et double dérivations (réactions homogènes seules) ..	100
Figure III-26 : Synthèse des réactions observées entre l’ozone et la dalle PS ₂	103
Figure III-27 : Influence de l’ozone sur les émissions et sur la moquette envers SBR ₂ (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)	104
Figure III-28 : Chromatogrammes de la moquette envers SBR ₂ , après simple et double dérivations (réactions globales)	106
Figure III-29 : Influence de l’ozone sur les composés émis par la moquette envers SBR ₂	107
Figure III-30 : Chromatogrammes de la moquette envers SBR ₂ , après simple et double dérivations (réactions homogènes seules)	108
Figure III-31 : Synthèse des réactions observées entre l’ozone et la moquette SBR ₂	110
Figure III-32 : Influence de l’ozone sur les COV émis par le lambris R	111
Figure III-33 : Influence de l’ozone sur les aldéhydes émis par le lambris R.....	113
Figure III-34 : Chromatogrammes du lambris R, après simple et double dérivations (réactions globales)	115
Figure III-35 : Influence de l’ozone sur les émissions primaires du lambris R	116
Figure III-36 : Influence de l’ozone sur les aldéhydes émis par le lambris R.....	117
Figure III-37 : Chromatogrammes du lambris R, après dérivation PFBHA et BSTFA (réactions homogènes seules) ..	119
Figure III-38 : Synthèse des réactions observées entre l’ozone et le lambris R.....	122
Figure IV-1 : a) Maison expérimentale du CSTB, MARIA – b) Pièce d’étude.....	125
Figure IV-2 : Gestion de l’entrée et de la sortie de l’air dans la pièce.....	126
Figure IV-3 : Trajectoires des masses d’air dans la pièce d’étude [Akoua, 2004].....	127
Figure IV-4 : Préleveur séquentiel de COV (STS 25)	127
Figure IV-5 : Localisation des points de prélèvements extérieurs et intérieurs	128
Figure IV-6 : Configuration de la pièce avant et après ajout des matériaux	128
Figure IV-7 : a) Prévisions et b) concentrations réelles d’ozone pour le 28 et le 29 juillet 2004	130
Figure IV-8 : Mesures de la température et de l’humidité relative en 2003	132
Figure IV-9 : Mesures de la température et de l’humidité relative en 2004	133
Figure IV-10 : Nombre de jours avec une température maximale supérieure à 35°C et 40°C [Météo France, 2003]	134
Figure IV-11 : Concentrations extérieures et intérieures d’ozone en 2003.....	136
Figure IV-12 : Concentrations de NO, NO ₂ et d’ozone entre le 15 juin et le 14 août 2004.....	137
Figure IV-13 : Concentrations de NO, NO ₂ et d’ozone entre le 15 août et le 12 octobre 2004.....	138
Figure IV-14 : Nombre de jours de dépassement de l’objectif qualité l’ozone	141
Figure IV-15 : Profils moyens journaliers des concentrations extérieures et intérieures d’ozone (µg·m ⁻³) et profil moyen journalier du ratio I/E de l’ozone.....	143
Figure IV-16 : Influence du TRA sur le ratio I/E moyen journalier de NO, NO ₂ et O ₃	147
Figure IV-17 : Concentrations des COV et des aldéhydes – Prélèvements passifs	149
Figure IV-18 : Concentrations de COV et d’aldéhydes avant l’ajout de matériaux	153
Figure IV-19 : Concentrations de COV et d’aldéhydes – Série ‘pilote’	155
Figure IV-20 : Concentrations de COV et d’aldéhydes – Série ‘référence’	156

Figure IV-21 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'ozone faible'	157
Figure IV-22 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'ventilation faible'	158
Figure IV-23 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'canicule'	159
Figure IV-24 : Influence du TRA sur les concentrations hebdomadaires d'alpha-pinène et de formaldéhyde ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	163
Figure IV-25 : Corrélations entre humidité spécifique ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) et concentrations de COV et d'aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à l'intérieur de la pièce	164
Figure IV-26 : Corrélations entre température ($^{\circ}\text{C}$) et concentrations de COV et d'aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à l'intérieur de la pièce.....	166
Figure IV-27 : Concentrations de formaldéhyde simulées par les modèles empiriques et mesurées dans la pièce	169
Figure IV-28 : Les trois phases de la modélisation.....	171
Figure IV-29 : Paramètres et variables du modèle.....	172
Figure IV-30 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de NO	175
Figure IV-31 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de NO ₂	176
Figure IV-32 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de O ₃	178
Figure IV-33 : Concentrations d'alpha-pinène et de styrène (prévisions et mesures)	180
Figure IV-34 : Concentrations de formaldéhyde et d'hexaldéhyde (prévisions et mesures)	181

Nomenclature

Abréviations

AOS	Aérosols Organiques Secondaires
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide
COV	Composés Organiques Volatils
DNPH	2,4-Dinitrophénylhydrazine
FID	Détecteur à ionisation de flammes
GC/MS	Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HTU	Heure théorique universelle (heure réelle - 1 h en été et - 2 h en hiver)
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
4-PCH	4-Phénylcyclohexène
PFBHA	o-(2,3,4,5,6)-Pentafluorobenzylhydroxylamine
SBM	Syndrome du Bâtiment Malsain

Symboles chimiques

NO	Monoxyde d'azote
NO₂	Dioxyde d'azote
NO_x	Oxydes d'azote (monoxyde + dioxyde d'azote)
O₃	Ozone
OH·	Radicaux hydroxyles

Symboles mathématiques

v_d	Vitesse de dépôt (cm·s ⁻¹)
k_d	Constante de dépôt (h ⁻¹)
[O₃]_{mat}	Concentration d'ozone avec matériau (µg·m ⁻³)
[O₃]_{nomat}	Concentration d'ozone sans matériau (µg·m ⁻³)
[O₃]_{ext}	Concentration d'ozone à l'extérieur (µg·m ⁻³)
[O₃]_{int}	Concentration d'ozone à l'intérieur (µg·m ⁻³)
C_{-ozone}	Concentration d'un composé en absence d'ozone (µg·m ⁻³)
C_{+ozone}	Concentration d'un composé en présence d'ozone (µg·m ⁻³)
C_{ext}	Concentration d'un composé à l'extérieur (µg·m ⁻³)
C_{int}	Concentration d'un composé à l'intérieur (µg·m ⁻³)
Ratio I/E	Rapport entre les concentrations intérieures et les concentrations extérieures
S/V	Rapport surface sur volume (m ² ·m ⁻³)
TRA	Taux de Renouvellement d'Air (vol·h ⁻¹)

Introduction

A partir du constat de l'importance du temps passé dans les différents environnements intérieurs : logements, bureaux, transports, écoles, etc. (nous passons jusqu'à 90 % de notre temps dans ces environnements), de la spécificité de la pollution de ces microenvironnements et des niveaux de concentrations de certains polluants qui peuvent être nettement plus importants à l'intérieur qu'à l'extérieur (par exemple, les concentrations en formaldéhyde dans les logements français sont en moyenne dix fois plus importantes que dans l'air ambiant [OQAI, 2002]), la caractérisation de la qualité de l'air intérieur et l'évaluation de l'exposition des personnes dans les environnements intérieurs deviennent des domaines d'études incontournables.

La qualité de l'air à l'intérieur d'un bâtiment dépend de sources exogènes et endogènes. La pollution de l'air extérieur, transférée à l'intérieur par les systèmes de ventilation et la présence de sources intérieures de pollution spécifique liées aux équipements (appareils de chauffage et de combustion, produits de construction et de décoration, mobilier) et aux activités humaines (bio effluents, cuisine, bricolage, utilisation de produits d'entretien, de désodorisants d'intérieur, fumée de tabac) vont conditionner la qualité de l'air intérieur.

Le principe de la ventilation consiste à assurer un renouvellement de l'air dans les environnements intérieurs, d'une part pour évacuer les polluants présents afin de limiter leur impact sanitaire, et d'autre part pour préserver le bâti, en éliminant l'humidité par exemple. Or, si l'air utilisé pour la ventilation est considéré comme « neuf » par la réglementation, en pratique il s'agit d'air ambiant susceptible d'être pollué. La qualité de l'air extérieur va donc directement influencer la qualité de l'air intérieur. Si les polluants extérieurs sont inertes ou pas assez réactifs pour contrebalancer l'effet du renouvellement de l'air, la pollution extérieure vient s'ajouter à la pollution intérieure.

Dans la fin des années 1980, les travaux des équipes de recherche de Charles Weschler et de William Nazaroff ont commencé à s'intéresser à l'impact de l'ozone extérieur sur la qualité de l'air à l'intérieur des centrales téléphoniques et des logements en Californie [Weschler et al., 1989 ; Nazaroff et Cass, 1986]. Il est apparu alors que les concentrations d'ozone mesurées dans l'air intérieur étaient nettement inférieures aux concentrations dans l'air ambiant, suggérant ainsi la présence de puits d'ozone dans les environnements intérieurs.

Ces puits d'ozone dans les environnements intérieurs peuvent être liés à des réactions en phase homogène et en phase hétérogène par dépôt sur les surfaces présentes. Dans les années 1990, une première étude a montré la réactivité de l'ozone au contact de moquettes et l'apparition d'aldéhydes comme sous-produits réactionnels [Weschler et al., 1992].

Ce comportement particulier de l'ozone dans les environnements intérieurs a donc introduit dans les problématiques de qualité de l'air intérieur la notion de réactivité chimique, bien connue et étudiée dans le domaine de l'air extérieur.

Ce travail s'inscrit dans cette problématique d'impact de la réactivité chimique induite par l'ozone dans les environnements intérieurs et une approche double a été adoptée afin :

- de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de disparition de l'ozone au contact des produits de construction et de décoration et d'identifier les sous-produits et produits réactionnels formés ;
- d'étudier le transfert de l'ozone dans les environnements intérieurs et son impact sur la qualité de l'air intérieur, en période de pics de pollution photochimique.

Une synthèse des principaux travaux concernant l'impact de l'ozone dans les environnements intérieurs constitue le premier chapitre de ce document.

Afin de répondre au premier objectif, un banc d'exposition contrôlée à l'ozone des produits de construction et de décoration, présenté en détail dans le second chapitre de ce manuscrit, a été mis au point. La disparition de l'ozone au contact de seize produits de construction et de décoration (ou « matériaux ») fréquemment retrouvés dans les environnements intérieurs a été étudiée et les produits et sous-produits réactionnels formés identifiés. Le troisième chapitre rassemble les résultats de cette étude.

L'impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur évalué d'après les résultats de deux campagnes de mesures organisées pendant les étés 2003 et 2004 dans une pièce de la maison expérimentale MARIA du CSTB est présenté dans le quatrième chapitre. Une première démarche de modélisation des phénomènes observés est également présentée.

L'ensemble des résultats obtenus lors de ce travail sont discutés dans la conclusion générale, dans une perspective de contribution à l'évaluation de l'impact sanitaire de l'ozone et de ses sous-produits et produits réactionnels dans les environnements intérieurs.

Chapitre I : Ozone et qualité de l'air intérieur

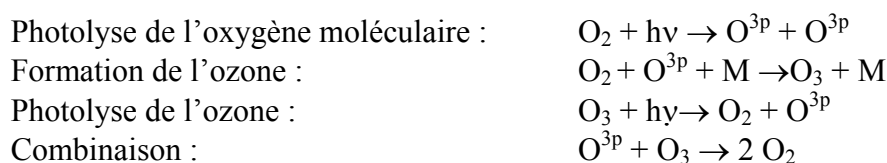
1. A propos de l'ozone

Dans l'antiquité, les épopées d'Homère, de l'Iliade et de l'Odyssée, relatent la présence d'une odeur caractéristique qualifiée de « sulfureuse » survenant après des éclairs. Au XVIII^e siècle, le Hollandais Van Marum décèle une réduction de volume accompagnant l'apparition de cette odeur lors de décharges électriques produites dans l'air grâce à un appareil inventé depuis peu par l'Anglais Ramsden. En 1801, Cruicksank détecte une odeur semblable à celle du chlore durant l'électrolyse d'acide sulfurique. En 1840, le Suisse Schönbein de Bâle découvre réellement l'ozone et le nomme ainsi par référence à la racine grecque *ozeîn* signifiant exhaler une odeur, sentir. Le premier générateur d'ozone, encore utilisé actuellement, est basé sur un tube à décharge et est construit en 1857 par Siemens. La composition chimique de l'ozone grâce à une détermination indirecte de la densité est définie par Soret en 1865 : « l'hypothèse la plus logique pour expliquer cet ensemble de faits, consiste à admettre que l'ozone est une modification allotropique de l'oxygène ». Toutefois l'ozone pur n'est produit qu'en 1922 par Riesenfeld et Schwab. Après sa découverte et compte-tenu de l'observation de son impact sur les hommes, les animaux et les végétaux, des mesures quantitatives se sont avérées nécessaires comme en témoigne la notice sur les progrès de la météorologie éditée en 1869 par l'Académie des Sciences [Académie des Sciences, 1869].

A température ambiante et à pression atmosphérique, l'ozone est un gaz incolore ou bleuté s'il est observé sous une épaisseur suffisante, caractérisé par une odeur pénétrante décelable à partir de teneurs de 20 à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

1.1. Généralités

La stratosphère, située en dessous de 50 km d'altitude, constitue un écran protecteur au rayonnement solaire très énergétique : tous les rayonnements de longueur d'onde inférieure à 290 nm sont absorbés. Ainsi, la photodissociation des molécules d'oxygène stratosphériques conduit à un équilibre entre les espèces O_2 / O / O_3 :



L'ozone ainsi formé, l'ozone stratosphérique, représente environ 80% du contenu global en ozone de l'atmosphère [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]. Usuellement, le terme couche d'ozone désigne cet ozone protecteur des ultraviolets solaires.

Dans la troposphère, l'ozone est un polluant secondaire. Sa présence est le résultat de réactions chimiques et photochimiques intégrant des polluants primaires tels que les oxydes d'azote, le méthane et les hydrocarbures. Sous l'effet du rayonnement solaire, les oxydes d'azote, provenant de l'oxydation de l'azote de l'air lors de la combustion du carburant, peuvent réagir avec des composés issus du trafic automobile, des industries, et conduire à la formation d'ozone. La quantité d'ozone présente dans la troposphère est donc un indicateur d'une pollution importante de l'air ambiant [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

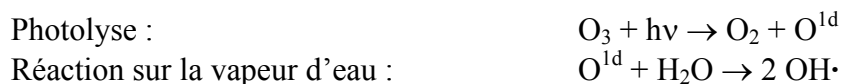
Les rayonnements solaires arrivant à la troposphère présentent des longueurs d'onde supérieures à 290 nm. A ce niveau, la molécule se photolysant le plus facilement est le dioxyde d'azote (NO_2) pour des longueurs d'ondes inférieures à 420 nm. L'oxygène atomique produit par cette réaction se combine avec l'oxygène moléculaire pour donner une molécule d'ozone. Une réaction d'oxydation entre le monoxyde d'azote (NO) et l'ozone peut ensuite avoir lieu pour redonner une nouvelle molécule de NO_2 .

Un équilibre dynamique (cycle de Leighton) s'établit donc entre les espèces NO_2 / NO / O_3 :



Cet équilibre est très souvent perturbé par d'autres réactions consommatrices de NO telles que les réactions avec des radicaux peroxy provenant d'une oxydation par le radical hydroxyle, $\text{OH}\cdot$, et avec de polluants atmosphériques (le monoxyde de carbone, le méthane et les hydrocarbures). La conséquence directe de ces autres réactions est l'accumulation d'ozone dans l'air ambiant.

Le radical $\text{OH}\cdot$ est formé principalement par photolyse de l'ozone puis réaction avec la vapeur d'eau, si les photons sont suffisamment énergétiques (290 à 310 nm).



Une seconde voie de formation de $\text{OH}\cdot$ est issue de la photolyse de l'acide nitreux sous un rayonnement inférieur à 400 nm.



Enfin, l'ozonolyse des alcènes, détaillée plus tard, est également source de $\text{OH}\cdot$ dans l'atmosphère. Ce composé, le plus énergétique de la troposphère, est appelé « le nettoyeur de l'atmosphère » car il oxyde la plupart des molécules organiques [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

Les pics de pollution à l'ozone interviennent principalement en période estivale et plus particulièrement en milieu d'après-midi, lorsque les conditions climatiques sont les plus favorables : température élevée, fort rayonnement UV, durée d'insolation importante, vent faible et présence de polluants primaires. Ces paramètres permettent une persistance de ces polluants en quantité importante et favorisent ainsi la formation d'ozone [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].



Figure I-1 : Episodes de pollution photochimique à l'ozone observés à Paris

1.2. Impact sanitaire de l'ozone

1.2.1. AFFECTATIONS ET PATHOLOGIES

Une exposition à l'ozone est associée à différents symptômes tels que des affections respiratoires, une diminution de l'activité pulmonaire, des infections et des dommages des voies aériennes, une limitation des performances sportives [Frampton et al., 1999a ; 1999b] ainsi que des irritations oculaires. De plus, l'ozone augmente la réaction inflammatoire des bronches et aggrave la maladie asthmatique [WHO, 2000].

De par sa grande solubilité dans les solutions aqueuses, l'ozone est capable d'affecter toutes les voies respiratoires notamment par sa capacité à se solubiliser dans le fluide épithélial et à réagir avec les acides gras de la membrane apicale des cellules [Leikauf et al., 1993 ; 1995 ; Pryor, 1992 ; Pryor et al., 1995]. Les produits de réactions issus de l'ozonolyse de ces acides gras insaturés comprennent des aldéhydes, qui sont suffisamment stables pour être isolés et quantifiés dans le fluide épithélial après lavage du compartiment alvéolaire pulmonaire et sont ainsi utilisés comme marqueurs de la réactivité de l'ozone [Frampton et al., 1999a ; 1999b].

Concernant l'impact de l'ozone sur la santé, il existe des populations sensibles ou à risque : les enfants du fait de l'immaturation de leurs voies respiratoires et de leurs défenses immunitaires, les personnes atteintes de maladies respiratoires ou cardiovasculaires et notamment les personnes âgées, et enfin les personnes pratiquant une activité sportive en période de pic de pollution photochimique à l'ozone, augmentant leur ventilation respiratoire.

De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence une association entre une exposition à court terme à l'ozone et la survenue d'affections cardiovasculaires [Kinney et Özkaynak, 1991 ; Pope et al., 2002], de maladies respiratoires chez les enfants [Burnett et al., 2001 ; Gent et al., 2003 ; Higgins et al., 1990 ; Kinney et al., 1989], d'encombrement pulmonaire chronique [Anderson et al., 1997], d'asthme [Delfino et al., 1996 ; McDonnell et al., 1999 ; Ramadour et al., 2000]. Des travaux plus récents menés par l'INSERM [Ruidavets et al., 2005] ont révélé un lien entre une exposition à l'ozone et la survenue du cancer du myocarde. Durant cette étude sur l'ensemble de la population toulousaine âgée de 35 à 64 ans, une augmentation de 5% des risques de développement d'un épisode coronaire aigu pour une augmentation de $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la concentration d'ozone mesurée la veille a été observée. Des effets pathologiques et physiologiques de l'ozone sur le système respiratoire et leurs relations avec la dose et la durée d'exposition ont été observés lors d'expérimentations animales et humaines. Une synthèse réalisée par Frampton et al. [1999a] et présentée en Annexe 2 reprend plusieurs de ces travaux.

1.2.2. POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET MORTALITE

L'évaluation de l'impact de la pollution atmosphérique dans les épidémies de décès observés en période de vague de chaleur utilise généralement comme traceurs de cette pollution les particules inférieures à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) et l'ozone, pour lequel une relation causale entre l'exposition et des effets néfastes pour la santé a été observée lors de nombreuses études épidémiologiques.

Plusieurs travaux ont montré l'existence d'une corrélation entre l'augmentation du taux de mortalité et celle du niveau d'ozone extérieur. Des taux de mortalité supérieurs de 0,39%, 0,41% et 0,66% ont été enregistrés pour une augmentation de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la concentration horaire d'ozone [Gryparis et al., 2004 ; Ito et al., 2005 ; Levy et al., 2005] tandis qu'une augmentation de $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a conduit à une mortalité 4% plus importante [Parodi et al., 2005]. Pour une concentration journalière supérieure de $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, l'augmentation de risques a atteint 0,87% [Bell et al., 2005].

En France, suite aux records de température enregistrés en 2003, la question de la contribution de la pollution atmosphérique en général et de l'ozone en particulier sur l'impact sanitaire de cette vague de chaleur s'est posée. L'ozone a été choisi comme indicateur de cette pollution atmosphérique importante, de par les forts niveaux de concentrations observés.

Pour les neuf grandes villes considérées, une augmentation de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone durant cette période caniculaire a conduit à un excès significatif du risque de mortalité combiné (température et ozone) estimé à 1,01%.

Une hétérogénéité des excès de risque locaux a été observée entre les différentes villes, Figure I-2. Sur la période de plus forte chaleur, la première quinzaine d'août, l'impact combiné de la température et de l'ozone a conduit à des excès de mortalité variant entre 10,6% (Le Havre) et 174,7% (Paris). Dans les villes où les fortes températures semblent avoir eu un effet persistant à court terme, comme Paris et Lyon, l'excès de mortalité est apparu comme majoritairement lié à l'effet de chaleur. Pour un excès de mortalité plus modéré, les contributions individuelles de la température et de l'ozone sont apparues plus variables. Le risque lié à l'ozone seul a été supérieur de 2,5% à Bordeaux et de 85,3% à Toulouse [Filleul et al., 2006].

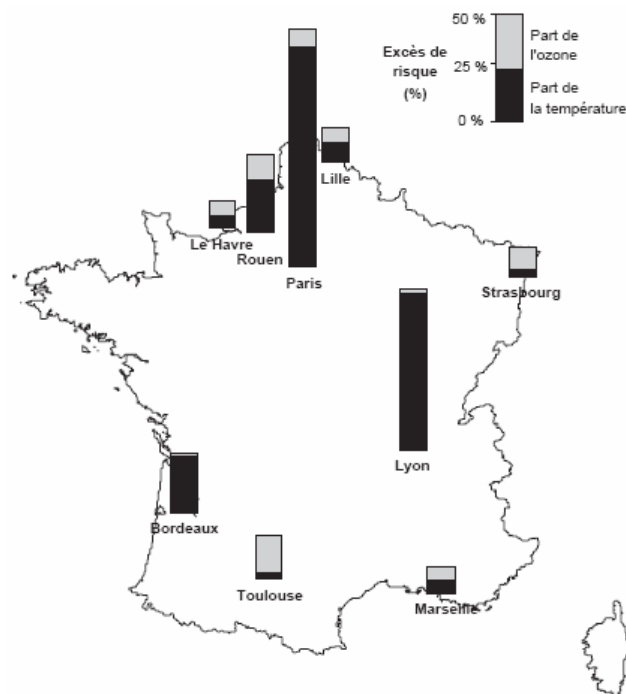


Figure I-2 : Excès de risque liés à l'ozone et à la température durant la canicule (population tous âges)

A partir des excès de risque déterminés les trois années précédentes, le nombre de décès anticipés attribuables à l'exposition à l'ozone durant l'essentiel la vague de chaleur (première quinzaine d'août) a été estimé. Les résultats sont présentés dans le Tableau I-1 pour neuf grandes villes françaises [Cassadou et al., 2004]. L'impact le plus fort a été observé à Toulouse avec un taux de décès anticipés de près de 6 pour 100 000 habitants.

L'impact sanitaire de cette vague de chaleur et notamment de la première quinzaine d'août a reproduit ces observations concernant les excès de risques. Sur l'ensemble des neuf villes, par rapport aux trois années précédentes, 379 décès anticipés ont été imputables aux niveaux d'ozone élevés [Cassadou et al., 2004]

**Tableau I-1 : Nombre et taux de décès anticipés attribuables à l'ozone durant la canicule
(population tous âges)**

Villes	Nombre de décès	Taux pour 100 000 habitants
Bordeaux	12	2,0
Le Havre	6	2,3
Lille	25	2,3
Lyon	7	0,9
Marseille	24	2,8
Paris	228	3,7
Rouen	20	4,6
Strasbourg	19	4,2
Toulouse	38	5,5

Des évaluations de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'excès de mortalité durant cette période de canicule ont également été réalisées dans d'autres pays en Europe, avec les PM₁₀ et l'ozone comme indicateurs de pollution atmosphérique. Aux Pays-Bas, un excès de 1000 et 1400 décès a été estimé résultant des fortes températures de cette période particulière de l'année 2003. En considérant les deux indicateurs retenus (ozone et PM₁₀), un excès de 400 à 600 décès a été calculé [Fischer et al., 2004]. L'augmentation de mortalité en Grande-Bretagne liée aux mêmes facteurs a été estimée entre 423 et 769 décès, soit près de 21 à 38% du nombre total de décès durant la canicule [Stedman, 2004].

1.3. Etat de la pollution par l'ozone en France

1.3.1. LEGISLATION

L'ozone fait partie des polluants surveillés par les 40 associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) présentes en France, et pour lesquels il existe des seuils d'information et d'alerte destinés à la protection de la santé publique. La législation en vigueur dans l'air ambiant est régie par la directive 92/72/CEE du Parlement européen et du Conseil adoptée en 1992 et complétée par la directive 2002/3/CE du 12 février 2002 [CE, 2002]. Ces textes européens sont transposés en France par les décrets n° 2002-213 du 15 février 2002 et n° 2003-1085 du 12 novembre 2003, modifiant le décret n° 98-360 du 6 mai 1998 et relatifs à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. Les différents seuils mentionnés pour l'ozone dans ces textes sont présentés dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Seuils d'exposition à l'ozone (Décrets n° 2002-213 et n° 2003-1085)

Seuils de protection de la végétation^a	Moyenne sur 24 h = 65 µg·m ⁻³ & Moyenne horaire = 200 µg·m ⁻³		
Seuils de protection de la santé^a	Moyenne sur 8h = 110 µg·m ⁻³		
Seuil d'information	Moyenne horaire = 180 µg·m ⁻³		
Seuil d'alerte	① Moyenne horaire > 240 µg·m ⁻³ (3h)	② Moyenne horaire > 300 µg·m ⁻³ (3h)	③ Moyenne horaire = 360 µg·m ⁻³

^a : Objectifs qualité

Le décret de 2003 énonce désormais trois seuils d'alerte. Le seuil jusqu'alors en vigueur est redéfini en troisième seuil d'alerte, représentant une exposition horaire maximale à l'ozone. Deux niveaux d'alerte sont ajoutés à la réglementation pour des niveaux d'exposition à l'ozone sur 3 heures.

1.3.2. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION D'OZONE

Au cours d'une même année, les concentrations moyennes d'ozone varient et les niveaux les plus importants sont observés durant les mois d'avril à août [AIRPARIF, 2005]. La Figure I-3a illustre les variations des niveaux mensuels de concentrations d'ozone ambiant observés en 2002 pour l'agglomération parisienne.

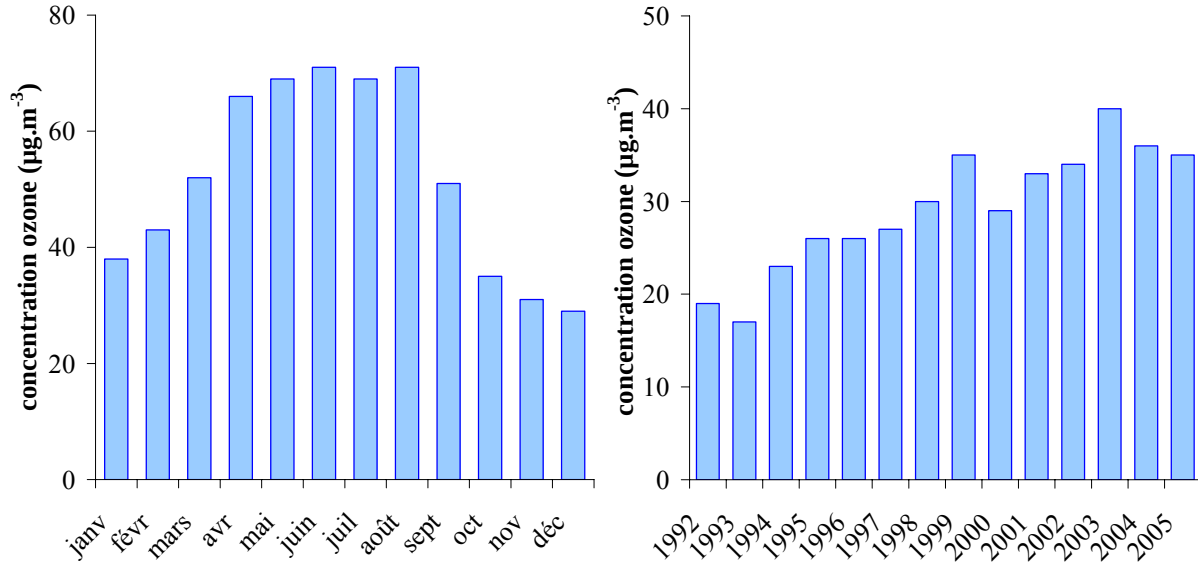


Figure I-3 : Evolution des concentrations a) mensuelles et b) annuelles d'ozone sur l'agglomération parisienne [AIRPARIF, 2005]

Depuis ces quinze dernières années, le niveau annuel moyen d'ozone a augmenté régulièrement et la présence d'accidents météorologiques, notamment de fortes températures, a été observée en 1999 et 2003. En 2005, la concentration moyenne annuelle d'ozone a été près de deux fois plus élevée qu'en 1992. Cette hausse a également été constatée sur l'ensemble de l'Hémisphère Nord. La Figure I-3b présente l'évolution de la concentration d'ozone pour la région Ile-de-France.

L'évolution horaire de la concentration d'ozone au cours d'une journée estivale type est présentée sur la Figure I-4.

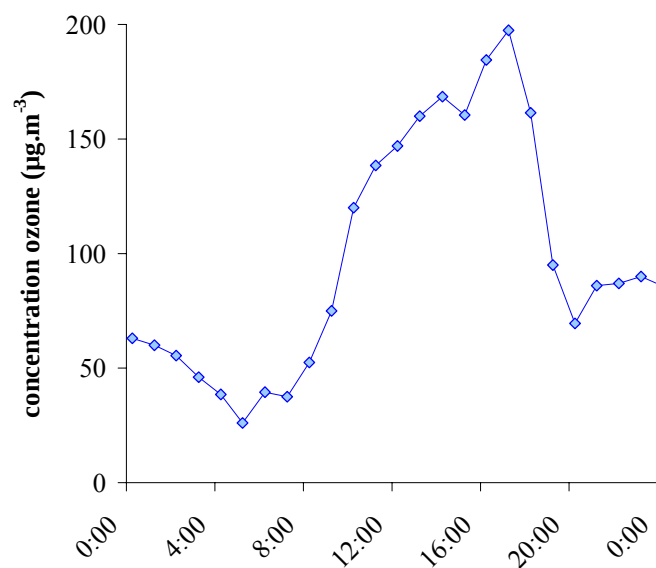


Figure I-4 : Evolution de la concentration horaire d'ozone le 29 juillet 2004

Les données sont extraites des campagnes de mesure estivales conduites dans la maison expérimentale du CSTB, sur le site de Champs-sur-Marne. Les concentrations maximales d'ozone sont observées entre 14 h et 18 h, soit entre 16 h et 20 h en heure réelle.

1.3.3. SITUATIONS EXTREMES

La France a connu des niveaux de pollution photochimique particulièrement élevés durant l'été 2003 du fait de conditions climatiques et de températures exceptionnelles. La Figure I-5 présente le nombre de jours où le seuil d'information de la population et le premier seuil d'alerte relatif à l'exposition à l'ozone ont été dépassés pour l'été 2003, ainsi que la valeur maximale d'ozone enregistrée [Elichegaray et al., 2003].

La région Provence – Alpes – Côtes d'Azur a été la région la plus touchée avec 78 jours de dépassement du seuil d'information et 8 jours de dépassement du 1^{er} seuil d'alerte. Cette région a également enregistré la concentration maximale mesurée en 2003 avec $417 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pour la région Île-de-France, 26 jours de dépassement du seuil d'information et 6 jours du dépassement du 1^{er} seuil d'alerte ont été enregistrés cette même année.

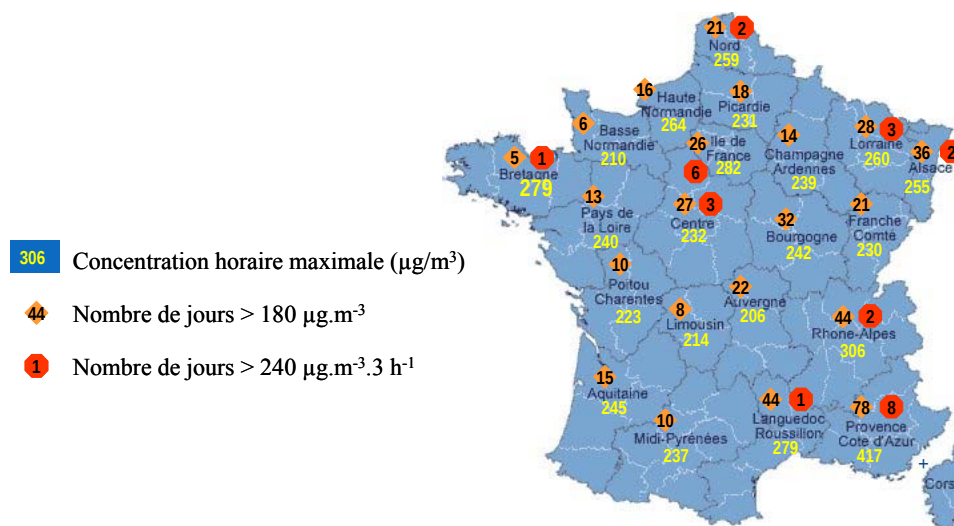


Figure I-5 : Bilan régional des épisodes d'ozone durant l'été 2003 [Elichegaray et al., 2003]

2. Origines de l'ozone dans les environnements intérieurs

L'ozone retrouvé à l'intérieur des bâtiments peut avoir une origine endogène ou endogène. La source interne d'ozone est liée aux équipements domestiques présents dans l'environnement considéré. De plus, l'ozone peut également provenir d'un transfert depuis l'air extérieur.

2.1. Sources fixes de production

Deux modes de production d'ozone sont à distinguer : les purificateurs et ionisateurs d'air et les équipements utilisant des rayonnements UV.

2.1.1. PURIFICATEURS ET IONISATEURS D'AIR

Les purificateurs et ionisateurs d'air produisent de l'ozone directement ou indirectement lors de leur processus de purification de l'air.

Lors de ses travaux, Allen a mis en évidence une production d'ozone par trois des neuf purificateurs d'air électrostatiques testés, les quantités d'ozone générées variant de 171 à 546 $\mu\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ [Allen et al., 1978]. Des mesures d'émissions sur des purificateurs d'air par ionisation ont révélé une production d'ozone pour cinq appareils sur les vingt-sept testés [Niu et al., 2001]. Les taux d'émission calculés s'étendaient de 56 à 2757 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour les appareils étudiés, avec des concentrations maximales d'ozone mesurées dans la chambre d'essai de 20 à 480 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Une étude plus récente [Tung. et al., 2005] a montré des taux émissions d'ozone de 165 à 2184 $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour trois purificateurs d'air. Enfin, une augmentation de 16 à 18 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la concentration d'ozone a été mesurée dans des pièces dotées de purificateurs d'air électronique [Bowser et Fugler, 2002].

L'utilisation de ce type d'appareil est encore peu répandue en France. Un avis du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France du 25 novembre 1992 repris dans un avis du 5 mars 2002 et relatif à l'utilisation d'appareils dits épurateur d'air autonomes vis-à-vis des risques infectieux et allergiques pour lesquels le Conseil Supérieur estimait que « des effets nocifs potentiels étaient à craindre en cas d'émission d'ozone ».

Au contraire de la France, les épurateurs d'air sont fréquemment rencontrés sur le continent nord américain, que ce soit dans les habitations, les bureaux, les écoles ou les centres commerciaux. Depuis 1999, le Canada met en garde ses habitants contre les purificateurs d'air produisant de l'ozone et publie une liste des appareils à proscrire pour un usage domestique [Santé Canada, 1999].

2.1.2. UTILISATION DE RAYONNEMENTS UV

La production d'ozone peut également résulter de l'utilisation de rayonnements UV ou laser, de décharges électrostatiques ou de hautes tensions électriques. La production d'ozone est alors conditionnée par la puissance du voltage traversant l'arc électrique. Une influence de la température a également été observée [Hansen et Andersen, 1986].

Les équipements en cause sont les photocopieuses et les imprimantes [Leovic et al., 1996 ; 1998 ; Lee et al., 2001 ; Rockstroh et al., 2003]. Lors des travaux de Allen précédemment cités [Allen et al., 1978] deux photocopieurs ont également été testés et les quantités d'ozone générées varient de 48 à 158 $\mu\text{g}/\text{copie}$. L'émission d'ozone se produit pendant le temps de fonctionnement de l'appareil et subit l'influence de la température et de la puissance électrique de l'appareil. Une étude sur les émissions des photocopieurs a montré que la quantité d'ozone rejetée augmente entre les périodes de maintenance [Leovic et al., 1996]. Les émissions d'ozone de cinq photocopieurs ont été étudiées : avant maintenance la quantité d'ozone varie entre 16 à 131 $\mu\text{g}/\text{copie}$ contre 1 à 4 $\mu\text{g}/\text{copie}$ juste après. Le taux d'émission moyen des appareils s'étendent de 1,3 à 7,9 $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$.

Les émissions de plusieurs types d'imprimantes ont également fait l'objet d'une étude [Lee et al., 2001]. L'utilisation de deux modèles laser a entraîné la production de 1,00 et 1,20 µg/copie tandis que les deux modèles à jet d'encre ainsi que le modèle multifonctions (imprimante + scanner + fax) ont conduit à des émissions d'ozone de 0,05 µg/copie. Les émissions relativement faibles d'ozone s'expliquent par l'utilisation de toner neufs pour chaque essai. Depuis peu, les fabricants ajoutent des systèmes de filtration comme du charbon actif pour réduire la quantité d'ozone émise.

2.2. Transfert depuis l'air extérieur

En l'absence de sources fixes de production dans les environnements intérieurs, l'ozone rencontré à l'intérieur des locaux provient principalement d'un transfert de l'air extérieur.

2.2.1. NIVEAU D'OZONE A L'INTERIEUR

La concentration d'ozone retrouvée à l'intérieur va dépendre de la concentration d'ozone dans l'air ambiant et des conditions de ventilation. A l'extérieur, la concentration d'ozone est fonction des conditions climatiques telles que la température, le soleil et le vent, et des paramètres géographiques. En ce qui concerne les conditions de ventilation, elles sont déterminées par le système présent et le taux de renouvellement d'air appliqué, ainsi que par la perméabilité du bâtiment. L'évolution de la concentration d'ozone à l'intérieur va donc suivre celle de la concentration extérieure, avec parfois un décalage lié aux conditions de ventilation [Weschler, 2006].

Les concentrations d'ozone retrouvées à l'intérieur des bâtiments, ne possédant pas d'équipements spécifiques pouvant en produire, sont nettement inférieures aux concentrations extérieures et témoignent ainsi de l'existence de puits d'ozone à l'intérieur [Weschler, 2006].

2.2.2. RATIO DES CONCENTRATIONS D'OZONE

Lors d'études portant sur les relations entre la pollution extérieure et la pollution intérieure, il est d'usage de déterminer des ratios de concentrations de polluants sur une période mesure.

Pour des entrées d'air (bouche d'aération par exemple) d'une hauteur supérieure à 1 mm, la pénétration de l'ozone est considérée complète si la probabilité des réactions surfaces – ozone est inférieure à 10^{-5} [Liu et Nazaroff, 2001]. Ainsi, la mesure du ratio de la concentration intérieure d'ozone sur la concentration extérieure, appelé ratio I/E, constitue un indicateur de la réactivité de l'ozone dans les environnements intérieurs.

$$\left(\frac{I}{E}\right)_{\text{ozone}} = \left(\frac{C_{\text{int}}}{C_{\text{ext}}}\right)_{\text{ozone}} \quad 1.1$$

Les rapports journaliers du ratio I/E de l'ozone ont été mesurés lors de nombreuses études et des valeurs variant de 0,2 à 0,7 sont généralement observées [Weschler, 2000]. Le Tableau I-3 présente des exemples de mesures de ratio I/E de l'ozone.

Tableau I-3 : Quelques exemples de mesures des ratios I/E de l'ozone

Lieux	Localisation	I/E	Auteurs
Hôpitaux	Sud de la Californie	0,67 & 0,50	Thompson et al., 1971 ; 1973
Bureaux	Sud de la Californie	0,3 à 0,7	Weschler et al., 1994
	Boston	0,30	Moschandreas et al., 1981
	Sud de la Californie	0,66 & 0,62 & 0,54	Shair et Heinter, 1974
	Sud de la Californie	0,80 & 0,65	Sabersky et al., 1973
	Sud de la Californie	0,50	Thomson et al., 1973
Piscines	Sud de la Californie	0,50	Thompson et al., 1973
Habitations	Nashville	<0,10	Lee et al., 2004
	Paris	0,21	Kirchner et al., 2001 ; 2002
	Hong Kong	0 à 0,83 (0,40)	Chao, 2001
	Sud de la Californie	<0,10	Lee et al., 1999
	Sud de la Californie	0,37	Avol et al., 1998
	Mexico City	0,20	Romieu et al., 1998
	Nashville	<0,10	Stock et al., 1985
	Tucson	0,13	Lebowitz et al., 1984
	Medford	0,10 à 0,30	Berk et al., 1981
	Boston	0,10 à 0,25	Moschandreas et al., 1981
	Washington, Baltimore, Denver	0,50 à 0,70	Moschandreas et al., 1978
	Sud de la Californie	0,70	Sabersky et al., 1973
	Sud de la Californie	0,60	Thompson et al., 1973
Écoles	France	0 à 0,45	Blondeau et al., 2002 ; 2004
	Mexico City	0,70 à 0,80	Romieu et al., 1998
	Sud de la Californie	0,30 à 0,70	Thompson et al., 1973
Musées	Sud de la Californie	<0,10 à >0,67	Druzik et al., 1989
	Sud de la Californie	0,45	Nazaroff et Cass, 1986
	Angleterre	0,70	Davies et al., 1984
	Sud de la Californie	0,50 & <0,10	Shaver et al., 1983

En ce qui concerne la France, les données disponibles sont relativement peu nombreuses. Une étude menée dans un logement situé à Paris, Porte de Vincennes, à proximité du boulevard périphérique a été réalisée en 2001 [Kirchner et al., 2001 ; 2002] et des mesures ont été effectuées dans plusieurs écoles de l'ouest de la France [Blondeau et al., 2002 ; 2004].

Les campagnes de mesures dans l'appartement parisien ont été réalisées durant l'hiver 1999-2000 et l'été 2000, afin d'étudier le transfert de la pollution atmosphérique à l'intérieur des bâtiments [Kirchner et al., 2001 ; 2002]. Durant la période estivale, un ratio I/E journalier moyen égal à 0,27 a été mis en évidence. Les concentrations moyennes journalières d'ozone enregistrées pendant cette période ont été de $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'intérieur avec un maximum horaire de $128 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Dans le cadre de mesures conduites dans des écoles situées à La Rochelle et ses environs, des ratios I/E moyens de l'ozone compris entre 0 et 0,45 ont été mesurés [Blondeau et al., 2002 ; 2004].

L'existence de ces puits d'ozone significatifs dans les environnements intérieurs a été mise en évidence par les valeurs des ratios I/E des concentrations d'ozone en absence de source intérieure strictement inférieurs à 1, valeur caractéristique d'un polluant non réactif [Weschler et Shields, 2000].

2.2.3. INFLUENCE DU TAUX DE RENOUVELLEMENT D'AIR

Le taux de renouvellement d'air (TRA) se définit comme le rapport entre le débit d'air extrait, exprimé en $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, et le volume de la pièce, exprimé en m^3 . En plus de conditionner la concentration d'ozone entrant à l'intérieur, le TRA impose le temps de séjour des composés dans l'environnement intérieur considéré. Ainsi, seules les réactions pouvant concurrencer ce TRA vont pouvoir se produire.

Pour des immeubles de bureau ou des bâtiments publics, les TRA peuvent être estimés d'après le système de ventilation utilisé et les recommandations gouvernementales. Ainsi, différents TRA ont été définis aux Etats-Unis par l'ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers). A partir de ces TRA, des ratios I/E de l'ozone sont estimés, Tableau I-4 [Weschler, 2000].

Tableau I-4 : Exemples de ratios I/E en fonction du TRA appliqué

TRA (h^{-1})	Ratio I/E	Localisation	Référence
0,21	0,05	Bureau	ASHRAE, 1981
0,84	0,18	Bureau	ASHRAE, 1989
1,5	0,28	Chambre d'hôpital	ASHRAE, 1989
4,5	0,54	Ecole	ASHRAE, 1989
6,0	0,61	Hôtel	ASHRAE, 1989
8,4	0,69	Restaurant	ASHRAE, 1989
25,2	0,87	Espace fumeur	ASHRAE, 1989

Des mesures effectuées dans des logements aux Etats-Unis ont montré une augmentation du ratio I/E de 0,23 à 0,65 lorsque les portes et fenêtres sont ouvertes, en absence de sources intérieures d'ozone [Hayes, 1989]. Au cours de l'étude réalisée à Paris, le rapport I/E des concentrations d'ozone était de l'ordre de 0,2 pour un TRA inférieur à 1 h^{-1} , de 0,35 pour une TRA de 2 h^{-1} et de 0,55 pour un TRA de 4 h^{-1} . Le TRA maximal correspond à une ventilation manuelle par ouverture des fenêtres [Kirchner et al., 2002].

Une influence de l'étanchéité de l'enveloppe des bâtiments sur le ratio I/E de l'ozone a été observée par Blondeau et al. [2004]. Il apparaît que plus le bâtiment est perméable, moins le ratio est important.

Les auteurs s'accordent à dire que la concentration d'ozone à l'intérieur augmente avec le TRA appliqué dans la pièce, ce qui se traduit par un ratio I/E supérieur pour l'ozone [Weschler et Shields, 2000].

3. Comportement de l'ozone dans les environnements intérieurs

L'existence de puits d'ozone significatifs dans les environnements intérieurs est démontrée par les ratios I/E très inférieurs à 1 [Weschler et Shields, 2000]. Ces puits résultent de réactions en phase homogène entre l'ozone et des espèces chimiques présentes dans l'air intérieur ainsi que de réactions en phase hétérogène correspondant à un dépôt de l'ozone sur les surfaces présentes dans l'environnement [Weschler, 2000].

Les espèces chimiques retrouvées dans l'air intérieur et susceptibles de réagir avec l'ozone peuvent avoir plusieurs origines, Figure I-6. Ces composés sont principalement des COV issus de sources exogènes liées à un transfert depuis l'air extérieur ou de sources endogènes regroupant entre autre les émissions des produits de construction, les équipements domestiques et les activités humaines, avec notamment l'utilisation de produits cosmétiques, de produits d'entretien, de désodorisants d'intérieur, de diffuseur de parfums d'ambiance etc.

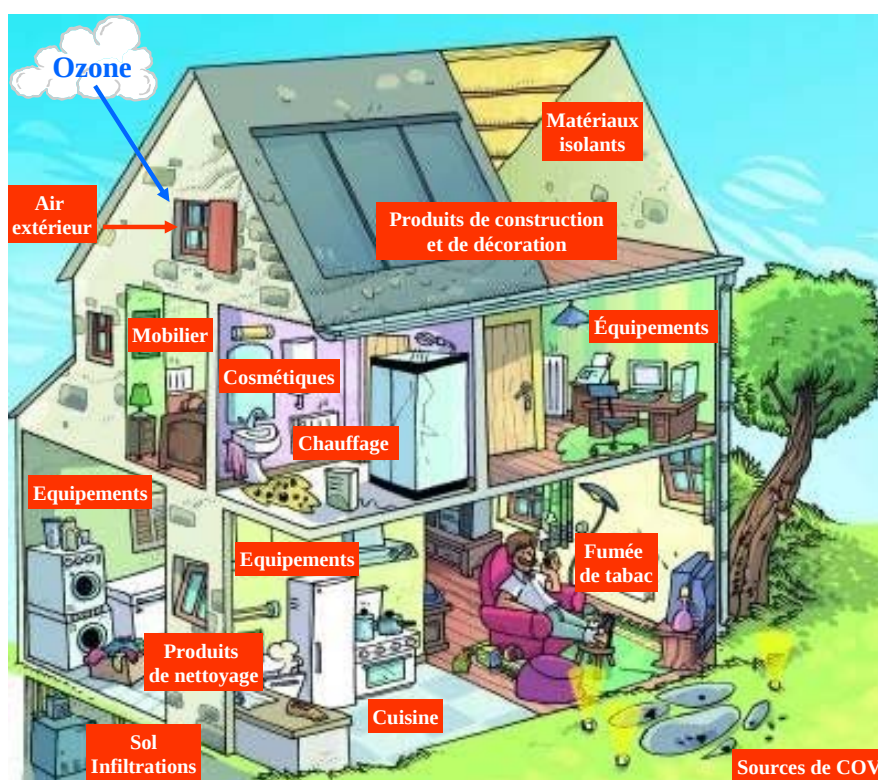


Figure I-6 : Principales sources de COV susceptibles de réagir avec l'ozone dans les environnements intérieurs

Les produits de construction et de décoration, ou matériaux, constituent un puits d'ozone hétérogène par dépôt sur leurs surfaces. De plus, les matériaux sont une source de COV pouvant être modifiés par le dépôt d'ozone ou réagir avec l'ozone en phase gazeuse, impliquant ainsi un terme puits d'ozone homogène. Les matériaux interviennent donc à la fois comme puits homogène d'ozone par ozonolyse de leurs émissions et comme puits hétérogène par dépôt sur leurs surfaces.

3.1. Réactivité de l'ozone en phase homogène

Plus de 900 COV et aldéhydes ont été détectés dans les environnements intérieurs [Brown, 1999]. Pour la plupart de ces composés, leurs concentrations intérieures sont supérieures à celles de l'air extérieur. Lors de la campagne pilote de l'OQAI, les rapports de concentrations intérieures sur les concentrations extérieures de certains composés ont atteint des facteurs 14 et 17, réciproquement pour le d-limonène et l'hexaldéhyde [OQAI, 2002]. Plusieurs études ayant suivi les concentrations extérieures et intérieures de formaldéhyde sont rassemblées en Annexe 4. Des niveaux dix à vingt fois plus importants sont classiquement observés à l'intérieur.

L'air intérieur constitue donc un microenvironnement où de nombreux composés sont rencontrés. Le Tableau I-5 liste les principaux COV et aldéhydes retrouvés à l'intérieur ainsi que leurs sources identifiées [Brown, 1999 ; Maroni et al., 1995].

Tableau I-5 : Exemples de COV et leurs sources dans les environnements intérieurs

Sources	Composés
Produits de consommation	hydrocarbures aliphatiques (n-décane, alcanes ramifiés), aromatiques (toluène, xylène), halogénés (chlorure de méthylène) ; alcools ; cétones (acétone, méthyléthylcétone) ; aldéhydes (formaldéhyde) ; esters (alkyl éthyoxylate) ; éthers (éther de glycol) ; terpènes (limonène, alpha-pinène)
Peintures et solvants	hydrocarbures aliphatiques (n-hexane, n-heptane), aromatiques (toluène), halogénés (chlorure de méthylène ; dichlorure de propylène) ; alcools ; cétones (méthyléthyl cétone) ; esters (éthylacétate) ; éthers (méthyl-, éthyl- et butyléther)
Adhésifs	hydrocarbures aliphatiques (hexane, heptane), aromatiques, halogénés ; alcools ; amines ; cétones (acétone, méthyléthyle cétone) ; esters (vinylacétate) ; éthers.
Fournitures et vêtements	hydrocarbures aromatiques (styrène, aromatiques bromés), halogénés (chlorure de vinyle) ; aldéhydes (formaldéhyde) ; esters ; éthers.
Matériaux	hydrocarbures aliphatiques (n-décane, n-dodécane), aromatiques (toluène, styrène, éthylbenzène), halogénés (chlorure de vinyle) ; aldéhydes (formaldéhyde) ; cétones (acétone, butanone) ; éthers ; esters (uréthane, éthylacétate).
Agents de combustion	hydrocarbures aliphatiques (propane, butane, isobutane) ; aldéhydes (acétaldéhyde, acroléine)
Eau potable	hydrocarbures halogénés (1,1,1-trichloroéthane ; chloroforme, trichloroéthane)

3.1.1. CONDITIONS DE REACTIVITE

L'ozone peut réagir avec beaucoup de substances chimiques présentes dans l'air. Afin d'étudier la réactivité de l'ozone en phase gazeuse, il est nécessaire de prendre en compte les conditions thermodynamiques, cinétiques, les concentrations des espèces et le TRA [Weschler, 2000].

Malgré leurs caractéristiques thermodynamiques favorables, les réactions impliquant l'ozone sont cinétiquement limitées dans les environnements intérieurs. A température ambiante et aux niveaux de concentrations d'ozone rencontrés, elles sont trop lentes pour entraîner une diminution significative de la concentration d'ozone [Weschler, 2000]. En effet, des concentrations d'ozone comprises entre 100 et 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ auront un impact négligeable sur la plupart des composés présents dans l'air intérieur. Par exemple, un temps supérieur à une année est nécessaire pour que 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone fasse diminuer de moitié la concentration des COV fréquemment observés dans les environnements intérieurs tels que l'hexane, le benzène, le xylène, l'acétone, la 2-butanone, le nonanal, le toluène et le 1,2-dichloroéthylène.

Il existe cependant des COV dont les temps de réaction sont suffisamment rapides pour contrebalancer l'effet du taux de renouvellement de l'air. Il s'agit en particulier des alcènes et notamment de l'isoprène, du styrène et des terpènes tels que l'alpha-pinène et le d-limonène dont les constantes de réaction sont égales à $7,3 \cdot 10^{-4}$ et $1,7 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ réciproquement [Weschler, 2000]. Ces composés insaturés représentent 5 à 10% des composés organiques présents dans l'air intérieur [Brown et al., 1994]. Lors de la campagne pilote de l'OQAI, les COV majoritairement retrouvés dans les logements étaient l'alpha-pinène et le d-limonène [OQAI, 2002].

Ces composés susceptibles de réagir avec l'ozone peuvent être émis par les produits de construction et de décoration, et notamment les lambris, puisque ces composés sont émis naturellement par le bois.

Les terpènes mais également les terpénoïdes, composés issus des terpènes, sont fréquemment rencontrés dans les produits d'entretien et les diffuseurs de parfum, de plus en plus utilisés dans les habitations, augmentant ainsi le pourcentage de composés insaturés susceptibles de réagir avec l'ozone [Nazaroff et Weschler, 2004 ; Destailats et al., 2006a ; Singer et al., 2006]. Les composés fréquemment retrouvés dans la constitution des produits d'entretien et les diffuseurs de parfum d'ambiance sont le camphène, le 3-carène, le d-limonène, les pinènes, l'alpha-phéllandréne, l'alpha-terpinolène, l'alpha-terpinène pour la famille des terpènes et le caryophyllène, le longifolène pour les sesquiterpènes. Les terpénoïdes les plus rencontrés sont le citronellon, le géraniol, le linalool et l'alpha-terpinéol [Nazaroff et Weschler, 2004].

Les produits issus de ces réaction d'ozonolyse peuvent être des ozonides primaires et secondaires, des radicaux libres (Criegee, hydroxyles, alkyles, hydroperoxydes, alkoxydes), des hydroperoxydes des peroxydes d'hydrogène, des peroxy-hémiacétals, des époxydes, des aldéhydes, des cétones, des acides, des composés poly-fonctionnels ou bien encore des aérosols organiques secondaires [Nazaroff et Weschler, 2004]. Certains de ces sous-produits et de produits de réaction se révèlent parfois plus irritants et nocifs que leurs précurseurs, entraînant ainsi la formation d'air de moins bonne qualité [Weschler, 2004]. En terme d'exposition des occupants à des polluants, l'impact sanitaire de ces produits de réaction peut s'avérer plus important que l'ozone ou les COV parents.

Le Tableau I-6 rassemble des sources intérieures fréquentes de composés pouvant réagir avec l'ozone : les occupants, les matériaux, les produits d'entretien, nettoyants et les diffuseurs de parfums d'ambiance. Les composés émis et les principaux produits de réaction stables formés sont également indiqués [Weschler, 2006].

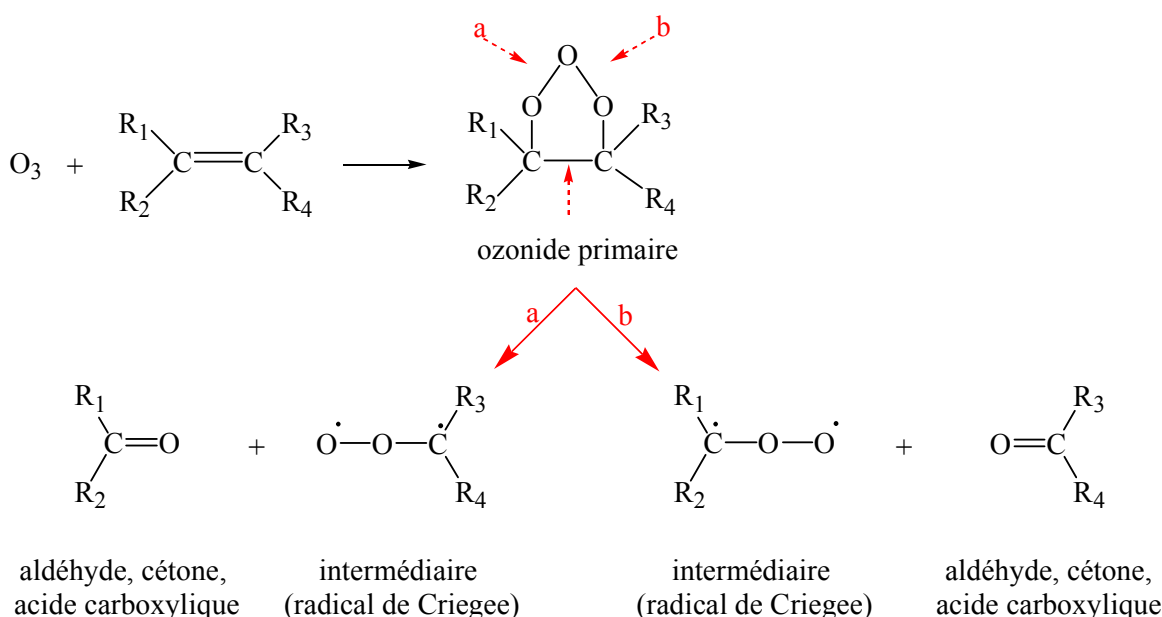
Tableau I-6 : Sources intérieures de substances pouvant subir une ozonolyse et principaux produits de réaction stables

Source	Emissions	Produits d'ozonolyse stables	Références
Occupant (air expiré, peau, produits cosmétiques)	isoprène ; NO ; squalène, stérols insaturés ; ac. oléique et autres agi ; produits d'oxydation insaturés	méthacroléine ; mvk ; NO ₂ ; acétone ; 6-méthyl-5-heptène-2-one ; géranyle acétone ; 4-oxopentanal ; formald. ; nonanal ; décanal ; ac. 9-oxononanoïque, azélaïque et nonanoïque.	Finlaysson-Pitts et Pitts, 2000 ; Fruekilde et al., 1998 ; Taucher et al., 1997 ; Thornberry et Abatt, 2004 ; Wisthaler et al., 2005
Bois ; Parquet ; Plante d'intérieur	isoprène ; limonène ; alpha-pinène ; autres terpènes et sesquiterpènes	formald. ; pinonald. ; 4-amc ; ac. pinique, pinonique, formique ; méthacroléine ; méthylvinyle cétone ; AOS	Aoki et al., 2005 ; Atkinson et Arey, 2003 ; Hodgson et al., 2000 ; Iwashita, 2005 ; Kagi et al., 2005 ; AOS
Moquette et leurs envers	4-phénylcyclohexène ; 4-vinylcyclohexène ; styrène ; 2-éthylhexylacrylate ; acides gras insaturés ; esters	formald. ; acétald. ; benzald. ; hexald. ; nonanal ; 2-nonénal	Hodgson et al., 1993 ; Morisson et Nazaroff, 2000, 2002a ; Weschler et al., 1992b
Linoléum ; Peinture et Produit à base d'huile de lin	ac. linoléique et linolénique	propanal ; hexald. ; nonanal ; 2-heptenal ; 2-nonénal ; 2-décénal ; 1-pentène-3-one ; ac. propionique et n-butyrique	Andersson et al., 1996 ; Clausen et al., 2005 ; Nicolas et al., 2006 ; Wolkoff, 1995
Peinture	résidus de monomères	formald.	Reiss et al., 1995a
Produit d'entretien ; Polisseur ; Nettoyant et désodorisant	limonène ; alpha-pinène ; terpinolène ; alpha-terpinène ; alpha-terpinéol ; linalool ; linalyl acétate ; longifolène ; autres terpènes, terpénoïdes et sesquiterpènes	formald. ; acétald. ; glycoald. ; ac. formique et acétique ; acétone ; benzaldéhyde ; 4-ydroxy-4-méthyl-5-hexen-1-al ; 5-éthényl-dihydro-5-méthyl-2(3H)furanone ; 4-amc ; AOS	Aoki et al., 2005 ; Destailats et al., 2006a ; Englund et al., 1996 ; Lui et al., 2004 ; Nazaroff et Weschler, 2004 ; Shu et al., 1997 ; Singer et al., 2006 ; Wolkoff et al., 1998 ; AOS
Adhésif	isoprène ; terpènes	formald. ; méthacroléine ; méthylvinyle cétone	Aoki et al., 2005 ; Atkinson et Arey, 2003
Toner de copieur ; Papier	styrène	formald. ; benzald.	Aoki et al., 2005 ; Wolkoff et al., 1993 ; Wolkoff, 1999
Fumée de tabac	styrène ; acroléine ; nicotine	formald. ; benzald. ; hexald. ; glyoxal ; n-méthylformamide ; nicotinald. ; cotinène	Destailats et al., 2006b ; Shaugnessy et al., 1999 ; 2001
Vêtements et linge de lit usagés	squalène ; stérols insaturés ; ac. oléique et autres agi	acétone ; géranyleacétone ; 6-méthyl-5-heptène-2-one ; 4-oxopentanal ; formald. ; nonanal ; décanal ; ac. 9-oxononanoïque, azélaïque et nonanoïque	Fruekilde et al., 1998 ; Thornberry et Abatt, 2004 ; Wisthaler et al., 2005
Filtres à particules usagés	ac. gras insaturés ; débris végétaux ; suies ; particules diesel	formald. ; nonanal et autres ald. ; ac. azélaïque, nonanoïque, 9-oxononanoïque et autres oxoacides ; composés polyfonctionnels (=O ; -OH ; -COOH)	Bekö et al., 2006 ; Hyttinen et al., 2003 ; 2006 ; Thornberry et Abatt, 2004
Conduit de ventilation	agi et esters ; huiles insaturées ; néoprène	C ₅ à C ₁₀ aldéhydes	Morisson et al., 1998
« Déchets urbains »	hap	hap oxydés	Kahan et al., 2006
Parfum, eau de Cologne, huile essentielle	limonène ; alpha-pinène ; linalool ; linalyl acétate ; terpinen-4-ol	formald. ; acétone ; 4-amc ; 4-hydroxy-4-méthyl-5-hexen-1-al ; 5-éthényl-dihydro-5-méthyl-2(3H)furanone ; AOS	Chao et al., 2005 ; Karamalegos et al., 2005 ; Nicolas et al., 2005 ; Shu et al., 1997 ; AOS
Logement entier	limonène ; alpha-pinène ; styrène	formald. ; pinonald. ; benzald. ; 4-amc ; acétone ; ac. pinique, pinonique, formique ; AOS	Hodgson et al., 2000 ; Park et Ikeda, 2006 ; Atkinson et Arey, 2003 ; AOS

hap : hydrocarbures aromatiques polycycliques. -ald. : -aldéhyde. agi : ac. gras insaturés. mvk : méthylvinyl cétone. 4-amc : 4-acétyl-1-méthyl-cyclohexène. AOS : (Destailats et al., 2006a ; Fan et al., 2003 ; 2005 ; Long et al., 2000 ; Rohr et al., 2003 ; Sarwar et al., 2003 ; 2004 ; Wainman et al., 2000 ; Weschler et Schields, 1999).

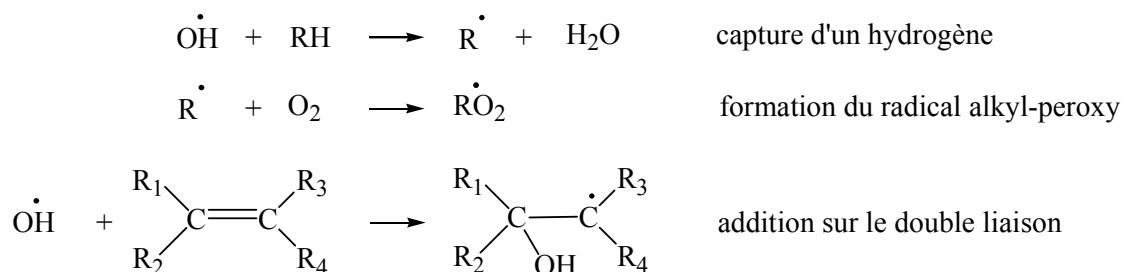
3.1.2. MECANISMES D'OZONOLYSE

La présence des produits de réaction est due à une attaque par l'ozone des liaisons carbone-carbone insaturées dans les COV spécifiques, ce type de réaction étant appelé ozonolyse. L'ozone réagit sur ces insaturations pour donner un ozonide primaire qui se décompose rapidement en un composé carbonylé et une espèce radicalaire, avec deux combinaisons possibles. Quelle que soit la combinaison, le carbonyle formé est un aldéhyde, une cétone ou un acide carboxylique. L'espèce radicalaire formée, appelée le radical de Criegee, est énergétiquement très riche et peut à son tour évoluer selon divers mécanismes avec comme espèces intermédiaires très réactives des radicaux hydroxyle, hydroperoxy et alkylperoxy, et comme espèces stables des carbonyles tels que des aldéhydes, des cétones et des acides organiques [Weschler, 2000]. Le mécanisme général d'ozonolyse d'un composé insaturé est présenté ci-dessous.



Les radicaux de Criegee sont des espèces très réactives pouvant se stabiliser par collision ou se décomposer selon divers mécanismes entraînant la formation du radical hydroxyle [Weschler et Schields, 1997].

Le radical $\text{OH}\cdot$ possède un pouvoir oxydant très puissant et peut réagir avec d'autres espèces chimiques, voire même le COV parent ou les COV formés par l'ozonolyse, pour donner de nouveaux composés, stables, contenant un ou plusieurs groupements fonctionnels de type carbonyle, carboxylate et hydroxyle selon le mécanisme suivant :



Les rendements de formation du radical hydroxyle sont calculés pour plusieurs terpènes et alcènes, et le Tableau I-7 présente une synthèse des différentes valeurs obtenues.

Tableau I-7 : Rendements de formation du radical hydroxyle pour plusieurs terpènes et alcènes

Terpènes	Rendement OH•	Références
Alpha-pinène	0,77 – 0,85 – 0,70 – 0,83 – 0,91	Aschamn et al., 2002 – Atkinson et al., 1992 – Paulson et al., 1998 – Rickard et al., 1999 – Siese et al., 2001
Béta-pinène	0,35 – 0,24	Atkinson et al., 1992 – Rickard et al., 1999
d-Limonène	0,67 – 0,86	Aschamn et al., 2002 – Atkinson et al., 1992
Terpinolène	0,74 – 1,03	Aschamn et al., 2002 – Atkinson et al., 1992
Styrène	0,37	Atkinson et Aschman, 1993

Les réactions initiées par le radical hydroxyle sont thermodynamiquement et cinétiquement favorables. Ainsi, pour des conditions fixes, les mécanismes impliquant OH• sont 2 à 5 fois plus rapides que ceux impliquant l'ozone. La transformation d'une partie de l'ozone en OH• conduit donc à des réactions d'ozonolyse des alcènes cinétiquement plus favorables [Weschler et Schields, 1996].

3.1.3. PRODUITS DE REACTION

De nombreuses études portent sur les réactions d'ozonolyse des alcènes et notamment des terpènes. Les observations en laboratoire concernent à la fois les composés seuls ou présents en mélange et les sous-produits et produits de ces réactions impliquant l'ozone sont identifiés.

Grosjean et Grosjean [1996] ont étudié la formation de composés carbonylés lors des réactions d'ozonolyse des alcènes, en présence de cyclohexane utilisé pour limiter les réactions impliquant les ions hydroxyles. Les sous-produits et produits de réactions identifiés sont, selon l'alcène considéré, la cyclohexanone, le 2-butanone, le formaldéhyde, le benzaldéhyde, le 2-méthylpropanal, le 2-méthylbutanal, le 2,2-diméthylpropanal et l'acétone.

La formation de formaldéhyde, de pinonaldéhyde et de norpinonaldéhyde a été observée par Hatakeyama et al. [1989] après réaction de l'ozone sur l'alpha-pinène et le bêta-pinène. En 1998, Yu et al. ont étudié l'ozonolyse de l'alpha-pinène et également mis en évidence la formation de pinonaldéhyde, norpinonaldéhyde et d'acides pinique, pinonique et norpinonique. Une réaction d'ozonolyse de l'alpha-pinène réalisée avec des niveaux de concentrations très importants a été étudiée par Wolkoff et al. [1999a]. La formation de formaldéhyde, de pinonaldéhyde et d'aldéhydes saturés linéaires C₂-C₆ ainsi que les acides formique et acétique et la méthacroléine a été observée.

Des produits d'ozonolyse de l'alpha-pinène ont été identifiés grâce à une technique de double dérivation au PFBHA – BSTFA [Fick et al., 2003]. Le glyoxal, le méthylglyoxal, le pinonaldéhyde, le norpinonaldéhyde et les acides pinique, pinonique et norpinonique ont été détectés. En absence d'ions hydroxyles, les quantités d'acide pinique, de norpinonaldéhyde et de pinonaldéhyde se sont avérées inférieures et les autres acides n'ont plus été observés. De plus, exception faite du norpinonaldéhyde, une influence de l'humidité est apparue avec une corrélation négative pour l'acide pinonique et positive pour les autres composés.

L'ozonolyse du d-limonène a été étudiée par Glasius et al. [2000] avec comme produits de réaction identifiés les acides limonique, limononique, 7-hydroxylimononique et 7-hydroxy-céto-limononique. Des mélanges de grandes quantités d'isoprène et d'ozone et d'isoprène, d'ozone et de NO₂ ont été étudiées par Wilkins et al. [2001]. Le formaldéhyde, l'acétone, la méthyl vinylcétone, la méthacroléine et les acides formique et acétique ont été détectés.

Les techniques classiques d'analyse des produits d'ozonolyse utilisent la chromatographie gazeuse mais une étude concernant la réaction de l'ozone et de plusieurs alcènes et terpènes a présenté des résultats obtenus en spectroscopie infrarouge [Feltham et al., 2000]. La formation d'ozonides issus des réactions impliquant l'éthène, le cis- et le trans-but-2-ène, l'alpha-pinène, le bêta-pinène, le 3-carène, le d-limonène et le bêta-myrcène a été mise en évidence grâce à cette technique. Une technique de chromatographie liquide associée à la spectrométrie infrarouge a également pu détecter la formation de 7 composés terpénoïdes et d'acides pinique et pinonique lors d'une ozonolyse de l'alpha-pinène [Geiger et al., 2001].

Les produits de réaction issus d'une ozonolyse d'un mélange de 23 COV, représentatifs d'un environnement intérieur classique mais en concentration beaucoup plus importante, ont été analysés [Fan et al., 2003]. La concentration d'ozone employée était de $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et la concentration du mélange de COV de $25 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Une augmentation des concentrations de plusieurs aldéhydes a été observée et notamment de formaldéhyde, qui atteint $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mais également d'acétaldéhyde et de propionaldéhyde. De plus, de nouveaux composés ont été détectés : le butyraldéhyde, le glyxoal, le p-tolualdéhyde et le benzaldéhyde, de même que les acides formique et acétique. Lorsque le d-limonène et l'alpha-pinène ont été retirés du mélange de COV, les observations ont été différentes et le seul produit de réaction identifié a été le formaldéhyde ($21 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

L'influence de l'ozone, de l'humidité relative et du temps de réaction sur les réactions d'ozonolyse de l'alpha-pinène, du 3-carène et du d-limonène a été étudiée par Fick et al. [2002] à l'aide d'un modèle mathématique. Le classement obtenu par ordre décroissant des différents paramètres, selon leur influence sur les terpènes, a été le suivant : le temps, l'ozone puis l'humidité relative, mais uniquement pour le 3-carène. L'impact de l'humidité est supposé lié à une compétition entre l'eau et l'ozone pour réagir avec le terpène.

3.1.4. FORMATION D'AEROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES

Les composés stables formés lors de l'ozonisation de composés insaturés peuvent se trouver dans la phase gazeuse mais également dans la phase condensée. Ainsi, en dehors des produits d'ozonolyse précédemment cités, les réactions homogènes induites par l'ozone constituent également des sources d'aérosols organiques secondaires (AOS) [Cocker et al., 2001]. Ces AOS sont principalement des particules submicroniques ($<2,5 \mu\text{m}$) et constituent un groupe important de produits de réactions initiées par l'ozone. Elles sont formées par les produits d'oxydation dont les pressions de vapeur sont faibles. Ces composés sont partagés entre la phase gazeuse et la surface des aérosols existants ou nouvellement formés par nucléation [Weschler, 2006].

Weschler et Shields [1999] ont mis en évidence l'existence d'une corrélation directe entre les concentrations d'ozone et de terpène et la quantité de particules fines. Différents terpènes (le d-limonène, l'alpha-terpinène et un terpène synthétique issu d'un parfum d'ambiance) ont été introduits séparément dans deux bureaux identiques dont un équipé d'un générateur d'ozone permettant de produire 400 à $600 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone. Une augmentation importante du nombre de particules a été observée dans le bureau équipé du générateur, la production de particules la plus élevée étant notée avec le d-limonène. Une étude de la réaction entre l'ozone et le d-limonène en tant que source de particules submicroniques a mis en évidence la formation de particules comprises entre 0,1 et $0,2 \mu\text{m}$ immédiatement après introduction de l'ozone dans la chambre de réaction. Les auteurs ont également étudié l'influence du taux de renouvellement d'air sur la taille et la concentration massique des particules issues de l'ozonolyse du d-limonène [Weschler et Shields, 2003]. Pour un TRA faible, les particules ont présenté des tailles et des masses supérieures, notamment par un temps de séjour plus important amplifiant les interactions particules/composés et les réactions homogènes.

Des mesures de particules ont été réalisées dans six logements à Boston lors de l'utilisation de produits de nettoyage [Long et al., 2000]. En présence d'ozone provenant d'un transfert depuis l'air extérieur, la formation de particules submicroniques a été mise en évidence dans cinq de ces habitations. Les concentrations de particules obtenues ont été 7 à 100 fois plus importantes que la concentration initiale. Près de la moitié de ces particules (en volume) appartenaient à la catégorie des particules ultrafines.

Sarwar et al. [2004] a évalué le rôle des produits de consommation (désodorisant liquide, solide, produits de nettoyage et parfums d'ambiance) dans la formation d'AOS en présence d'ozone. Une augmentation des particules en nombre et en masse est apparue ainsi qu'une diminution de la concentration d'ozone pour chaque essai. Les variations les plus importantes ont été observées pour les produits à base de terpènes. Les auteurs ont ensuite étudié la formation de particules lors de l'ozonolyse de l'alpha-pinène en s'attachant à discriminer la taille des particules formées [Sarwar et al., 2003]. Après introduction de l'ozone dans la chambre d'essai contenant le pinène, les niveaux des particules fines observés ont été supérieurs. Les particules les plus fines (0,02 – 0,1 μm) ont augmenté immédiatement puis diminué au moment où les particules de tailles supérieures (0,1 – 0,2 μm) commençaient à augmenter à leur tour, environ 1½ heure plus tard. L'augmentation des particules s'est poursuivie jusqu'à atteindre la taille maximale mesurée (0,5 – 0,7 μm) après environ 10 heures. Wainman et al [2000] ont observé ces mêmes phénomènes lors de l'étude de la réaction d'ozonolyse du d-limonène. Rohr et al. [2003] ont noté lors d'une expérimentation animale sur des souris une importante augmentation des particules ultrafines due à la réaction entre l'ozone et l'alpha-pinène, tous deux présents en concentrations sensiblement supérieures à celles classiquement rencontrées à l'intérieur.

L'ozonolyse d'un mélange de 23 COV classiquement rencontrés à l'intérieur a conduit à une augmentation rapide des particules comprises entre 0,1 et 0,2 μm [Fan et al., 2003].

Hubbard et al. [2005] se sont intéressés à l'impact des générateurs d'ozone sur les particules mesurées dans trois logements (un appartement et deux maisons). La durée de fonctionnement des générateurs variaient de 2 à 5 heures pour des concentrations d'ozone comprises entre 30 et 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La source de terpènes provenait d'un produit nettoyant à base d'huile de pin. Lors de l'utilisation du générateur, tous les intervalles de taille de particules ont augmenté avec une taille maximale de 0,7 μm . L'augmentation a commencé par les particules appartenant au plus petit intervalle de taille. Ces particules ont ensuite diminué alors que celles correspondant à l'intervalle de taille suivant commençaient à augmenter.

La réaction d'ozonolyse du styrène a fait l'objet d'investigations par Na et al. [2006] qui ont mis en évidence un rendement de formation d'AOS égal à 12% dans les conditions de leur étude : les concentrations de styrène comprises entre 300 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 10 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ et la concentration d'ozone égale à 800 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Grosjean et al. [1992, 1993] ont estimé la part d'aérosols formés à 22% lors de la réaction entre l'ozone et le d-limonène.

Destailats et al. [2006a] ont étudié les polluants secondaires issus des émissions de produits d'usage courant en présence d'ozone à l'aide d'une chambre en téflon de 198 L. Immédiatement après le mélange de tous les réactifs, des événements de nucléation de particules suivis d'une augmentation significative de taille des particules ont été observés à l'aide d'un analyseur de particules selon le diamètre de leur mobilité électrique, SMPS, (Scanning Mobility Particle Sizer).

3.2. Interactions entre l'ozone et les produits de construction et de décoration

D'après la directive européenne 89/106/CEE du Conseil du 21 décembre 1998, le terme produits de construction désigne « tout produit qui est fabriqué en vue d'être incorporé de façon durable dans

des ouvrages de construction, qui couvrent tant les bâtiments que les ouvrages de génie civil » [CEE, 1989]. Afin de distinguer plus nettement la notion de produits de construction et de décoration de la notion de produits de réaction, le terme « matériau » est également utilisé dans le document.

L'ozone peut réagir soit directement dans le matériau, soit au niveau de sa couche limite avec les composés adsorbés à la surface, soit dans l'air ambiant avec des COV spécifiques issus des émissions primaires des matériaux ou des réactions d'ozonolyse de composés. La Figure I-7 présente un schéma synthétique des interactions possible entre l'ozone et les matériaux dans les environnements intérieurs.

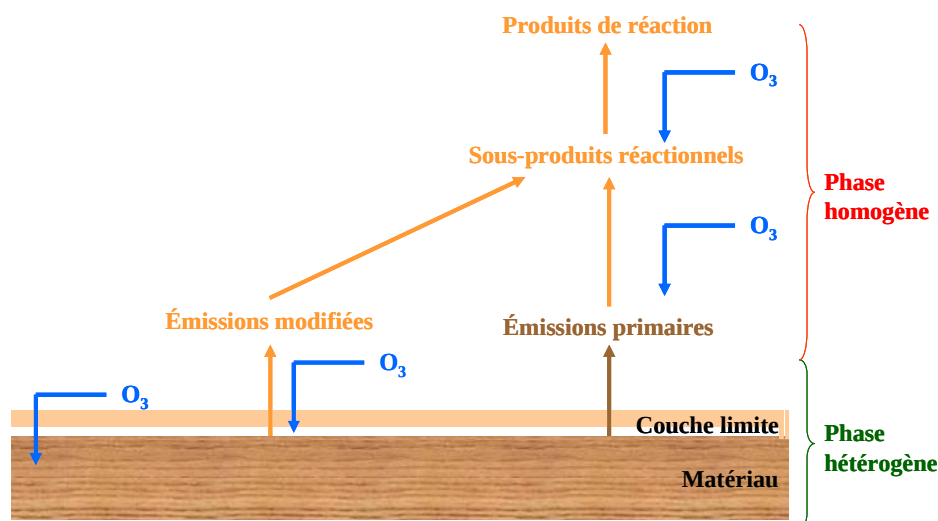


Figure I-7 : Interactions entre l'ozone et les matériaux dans les environnements intérieurs

3.2.1. A PROPOS DES PRODUITS DE CONSTRUCTION ET DE DECORATION (« MATERIAUX »)

Le principal processus responsable de l'émission de composés par les matériaux est le transfert de masse. Les mécanismes impliqués peuvent être soit une émission depuis la surface comme l'évaporation, la désorption et la convection, soit une diffusion dans le matériau [Tichenor, 1992]. Les émissions des matériaux sont continues et dépendent de leurs caractéristiques physiques et chimiques, de la température, de l'humidité relative ainsi que de la vitesse de l'air à la surface du matériau [De Bellis et al., 1995 ; Haghighat et De Bellis, 1998]. Ainsi, des niveaux d'émissions très différents sont obtenus dans le temps et d'un matériau à un autre. La thèse de Tiffonnet reprend en détail ces différents mécanismes responsables de l'émission de COV et d'aldéhydes par les matériaux [Tiffonnet, 2000].

Les émissions des matériaux dépendent de leurs constituants et notamment des plastifiants (produits PVC), des solvants et co-solvants (produits liquides : peintures, vernis, huiles), des monomères non polymérisés, des extraits d'essence de bois, des additifs (anti-oxydants, stabilisants, antistatiques, retardateurs de flamme) ainsi que des colorants, des agents de finition, de surface et modifiant la viscosité [Saarela, 1999]. Les liants urée-formol présents dans les panneaux à base de bois et les matériaux d'isolation thermique sont également des sources de composés. Le Tableau I-8 présente des exemples de COV et d'aldéhydes issus de différentes sources [Salthammer, 1999].

Tableau I-8 : Exemples de COV et d'aldéhydes émis par les matériaux

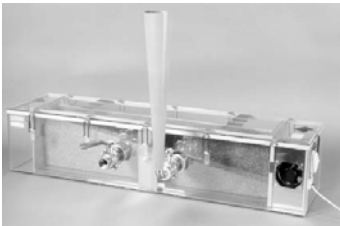
Sources possibles	Composés
Plastifiants	<u>phthalates</u> : di 2-ethylhexyl phthalate (DEHP) ; di butyl phthalate (DBP)

Solvants, co-solvants, agents de finition	<u>hydrocarbures aliphatiques</u> : hexane ; heptane ; n-décane <u>hydrocarbures aromatiques</u> : toluène ; éthylbenzène ; xylène ; 1,3,5-tmb <u>esters</u> : n-butyl acétate ; éthyl acétate ; 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol mono-iso-butyrate (Texanol) ; 2,2,4-triméthyl-1,3-pentanediol di-iso-butyrate (TXIB) <u>cétones</u> : 2-butanone ; acétone ; 4-méthyl-2-pentanone <u>alcools</u> : éthanol ; 1-propanol ; 1-butanol ; 2-butanol ; 2-butoxyéthanol ;
Extraits d'essence de bois	<u>terpènes</u> : alpha-pinène ; bêta-pinène ; limonène ; longifolène ; bêta-phéllandène ; camphène <u>aldéhydes</u> : formaldéhyde ; hexaldéhyde ; octanal ; décanal ; nonanal ; 2-nonénal
Monomères	styrène ; vinyltoluène ; 2-phényl-1-propane ; 2-éthylhexylacrylate ; 1,6-hexane diisocyanate
Antioxydants	<u>composés phénoliques</u> : butylhydroxytoluène (BHT) ; phénol ; 2,4,6-tri-tert-butyl phénol
Retardateur de flamme	<u>composés organophosphatés</u> , <u>organobromés</u>

Les matériaux « liquides » se distinguent par leur cycle de vie particulier. Une transformation physique fait passer le matériau d'un état liquide à un état solide suite à l'évaporation des COV et parfois suite à des réactions chimiques. Les émissions de ces produits sont très importantes durant cette première phase. Lorsque le produit atteint ses propriétés finales, les émissions de composés attendues sont nettement plus faibles [AFNOR, 2006c].

En France, il n'existe pas encore de système d'évaluation permettant de connaître le niveau d'émission des produits de construction et de décoration mis sur le marché. Or, le Plan National Santé Environnement [PNSE, 2004] vise un étiquetage de 50% des produits en 2010. Dans d'autres pays européens, différents systèmes réglementaires ou volontaires de labellisation existent afin d'évaluer le niveau maximal d'émission d'un produit par référence à un protocole [ECA, 2005]. Les émissions des matériaux sont alors évaluées en chambre d'essai d'émission, sous un régime dynamique et des conditions contrôlées ($23 \pm 2^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5\%$ d'humidité relative). Différents types de chambres d'essai d'émission, présentées dans le Tableau I-9, peuvent être utilisées.

Tableau I-9 : Caractéristiques des chambres d'essais d'émission

Désignation	CLIMPAQ <i>Chamber for Laboratory Investigations of Materials, Pollution and Air Quality</i>	FLEC <i>Field and Laboratory Emission Cell</i>	WEISS « 1 m³ »
Illustration			
Références	Gunnarsen et al., 1994	Uhde et al., 1998	-
Constituants	Verre	Acier inoxydable	Acier inoxydable
TRA	5,9 h ⁻¹	171 h ⁻¹	0,5 h ⁻¹
Surface d'essai	0,24 m ²	0,0177 m ²	0,64 m ²
Durée de l'essai	28 jours	28 jours	24 heures

3.2.2. DISPARITION DE L'OZONE AU CONTACT DES MATERIAUX

L'ozone peut se déposer sur les surfaces des matériaux présents dans les environnements intérieurs pour ensuite réagir dans le matériau ou se décomposer. La disparition d'ozone observée est conditionnée par le matériau impliqué et les conditions de température et d'humidité [Grøntoft, 2002].

3.2.2.a) Caractérisation de la disparition d'ozone

La réactivité de l'ozone en phase hétérogène est caractérisée par une constante de dépôt de l'ozone sur les surfaces. Cette constante de réaction de premier ordre, k_d (h^{-1}), est déterminée selon l'équation I-2 [Nazaroff et al., 1993] et est directement comparable au taux de renouvellement d'air.

$$k_d = v_d \cdot S/V \quad \text{I-2}$$

avec v_d la vitesse de dépôt de l'ozone ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) et S/V le rapport surface/volume de l'environnement considéré, soit un matériau, soit une pièce, soit un logement ($\text{cm}^2\cdot\text{cm}^{-3}$).

Les environnements intérieurs se caractérisent par leur ratio S/V . Selon les dimensions de la pièce, la proportion de surfaces recouvertes par des produits de construction ou de décoration ainsi que le mobilier présent, des valeurs différentes de ratios S/V sont calculées. Toute chose étant égale par ailleurs, une petite pièce aura un ratio S/V supérieur à une pièce plus grande. L'élimination de l'ozone au contact des surfaces sera d'autant plus importante que les pièces sont petites [Weschler, 2000]. De plus, les pièces contenant des moquettes ou des tapis tendent à avoir des taux d'élimination de l'ozone plus importants que les pièces où ces produits sont absents [Mueller et al., 1973 ; Sabersky et al., 1973] ; cette observation étant certainement liée à une surface spécifique plus grande pour ces produits.

La vitesse de dépôt de l'ozone sur les surfaces dépend de la nature de ces surfaces et des conditions environnementales et notamment du taux de renouvellement d'air (TRA). Selon le matériau considéré, les variations peuvent atteindre un facteur 30 [Sabersky et al., 1973] et l'application de forts TRA conduit à des vitesses de dépôt plus importantes [Nazaroff et al., 1993]. D'après ces auteurs, en l'absence de composés susceptibles de réagir rapidement avec l'ozone, la voie de décomposition majoritaire de l'ozone est un mécanisme de dissociation dépendant de l'humidité. La décomposition hétérogène de l'ozone est supposée initiée par des réactions élémentaires avec des ions OH^- ou avec l'eau.

3.2.2.b) Ozone et bâtiments

Des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone dans des habitations et des bureaux comprises entre $0,025$ et $0,062\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ sont classiquement rencontrées [Weschler, 2000].

Lors des mesures effectuées dans les locaux du laboratoire de son université, Shair [1981] a déterminé une vitesse de dépôt de l'ozone égale à $0,036\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Une étude réalisée dans 43 maisons du nord de la Californie a mis en évidence une vitesse moyenne égale à $0,049 \pm 0,017\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ [Lee et al., 1999]. Des vitesses de dépôt supérieures ont été observées dans le cas de maisons multiples, pour un nombre de chambre inférieur à 4, pour les maisons situées dans la vallée et enfin lorsque des moquettes étaient présentes. L'étude pilote réalisée à Paris a révélé une vitesse moyenne à l'intérieur de l'habitation variant entre $0,028$ et $0,15\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un ratio S/V constant [Kirchner et al., 2001 ; 2002]. Lors de cette étude, des dalles acoustiques ont été ajoutées dans l'appartement pour augmenter le ratio S/V . En présence de ce matériau adsorbant, la vitesse de dépôt apparente augmente d'un facteur 2 à 4 et conduit à la quasi-disparition de l'ozone à l'intérieur du logement (concentration résiduelle de 1 à $5\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

3.2.2.c) Ozone et matériaux

Suite à une exposition à l'ozone ($60 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), des vitesses de dépôt de l'ozone sur plusieurs moquettes ont été calculées [Weschler 1992b]. Les valeurs obtenues se sont avérées comprises entre $0,06$ et $0,29 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et influencées par la nature de la surface de la moquette.

Durant ces travaux, Morrison [1999] a exposé quatre types de moquettes à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone. Les vitesses de dépôt apparentes obtenues variaient entre $0,04 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à la fin de l'essai pour la moquette commerciale aiguilletée (fibres nylon), donc la moins réactive, et $0,17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ au début de l'essai pour la moquette résidentielle bouclée (fibres oléfiniques traitées anti-taches), donc la plus réactive vis-à-vis de l'ozone [Morrison et Nazaroff, 2000 ; 2002a].

A l'aide d'une cellule d'essai, la FLEC, Klenø et al. [2001] ont déterminé des vitesses de dépôt de l'ozone sur plusieurs matériaux à 21°C et 50% d'humidité relative. Après exposition à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone, les vitesses de dépôt apparentes mesurées pour deux types de moquettes ont fait apparaître des valeurs de $0,032 \pm 0,004 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,07 \pm 0,04 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. L'écart entre les valeurs témoigne d'une hétérogénéité des vitesses de dépôt pour un même type de matériau. La vitesse de dépôt apparente maximale a été obtenue pour une plaque de plâtre cartonnée non revêtue avec $0,8 \pm 0,4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Un panneau de frêne non traité a présenté une vitesse de dépôt apparente de $0,007 \pm 0,002 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Enfin, les deux linoléum ont été caractérisés par des vitesses de dépôt apparentes égales à $0,004 \pm 0,005 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,007 \pm 0,004 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, réciproquement.

Lors de l'établissement de tables de vitesses de dépôt de plusieurs oxydants (ozone, dioxyde d'azote et dioxyde de soufre) sur différents matériaux, Grøntoft et Raychaudhuri [2004] ont ajouté de nouvelles données issues de leurs propres essais. Les vitesses de dépôt apparentes mesurées ont été égales à $0,073 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,081 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une moquette en laine et une moquette synthétique. Le papier peint et la peinture ont présenté des vitesses de dépôt de $0,68 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,86 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis que la valeur maximale est apparue pour un panneau de plâtre non traité avec $0,12 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Hubbard et al. [2005], ont étudié le comportement de plusieurs matériaux durant une exposition à une grande concentration d'ozone (plus de $2\cdot 10^3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Pour chaque matériau, les vitesses de dépôt apparentes ont été calculées sans tenir compte de l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire. Ainsi, sur la période de l'essai (16 heures), les vitesses de dépôt apparentes ont été inférieures à $0,003 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le linoléum qui présente la réaction la plus faible vis-à-vis de l'ozone. La moquette testée a été caractérisée par une vitesse de dépôt apparente moyenne d'ozone d'environ $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ tandis qu'une valeur proche de $0,08 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ a été atteinte pour la plaque de plâtre cartonnée.

3.2.3. IMPACT DE L'OZONE SUR LES EMISSIONS DES MATERIAUX

3.2.3.a) Ozone et bâtiments

Durant l'hiver et l'été 1993, des mesures de COV et d'aldéhydes ont été réalisées dans quatre habitations de Boston (Massachusetts, Etats-Unis). Les émissions d'acides formique et acétique, d'acétone, de butanone, et d'aldéhydes C_1 , C_2 , C_4 - C_6 se sont révélées supérieures en période estivale où les concentrations d'ozone étaient plus importantes [Reiss et al., 1995b]. Dans une étude similaire, Zhang et Liou [1994] ont mesuré les concentrations intérieures et extérieures de plusieurs aldéhydes ainsi que de l'ozone, dans six habitations du centre du New Jersey. Une corrélation significative, mais avec des coefficients de corrélation faibles (Spearman : $0,35 - 0,48$) entre la concentration intérieure d'ozone et les concentrations de acétaldéhyde, de pentanal, d'isopentanal + pentanal et d'acide formique a été mise en évidence.

3.2.3.b) Ozone et matériaux

Plusieurs études sur des échantillons de moquettes exposés à l'ozone ont montré la présence d'aldéhydes contenant 5 à 10 atomes de carbone, n'ayant pas de précurseurs possibles en phase gazeuse [Weschler et al., 1992b ; Morrison et Nazaroff, 1999 ; 2002a ; 2002b]. Ces auteurs ont envisagé une réactivité en phase homogène avec certains composés tels que le 4-phénylcyclohexène, le 4-vinylcyclohexène et le styrène, réduisant ainsi leur concentration. Néanmoins, les produits de réaction issus de l'ozonolyse de ces alcènes ne correspondent pas aux aldéhydes détectés en concentrations supérieures en présence d'ozone, à savoir le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal et le décanal. Les analyses de Morrison et Nazaroff [1999 ; 2002a ; 2002b] ont révélé également la présence de quantités significatives de 2-nonanal. Lors de ces différentes expériences, des aldéhydes ont été identifiés même après l'arrêt de l'exposition des moquettes à l'ozone.

Les moquettes apparaissent donc comme des réservoirs d'aldéhydes qu'elles relargueraient au cours du temps, après une exposition à l'ozone. Les précurseurs possibles pour ces aldéhydes sont les acides gras insaturés comme les acides oléique, linoléique ou arachidonique présents à la surface des matériaux. Un ozonide serait formé par oxydation de ces insaturations par l'ozone, cet intermédiaire se décomposant rapidement en composés carbonylés et radicaux de Criegee [Morrison, 1999].

Une étude de l'influence de l'ozone sur les émissions d'une peinture latex a été réalisée par Reiss et al. [1995a]. Durant l'exposition à l'ozone, les concentrations des acides formique et acétique n'ont pas été modifiées et une tendance à la diminution des émissions globales a même été observée. Néanmoins, les auteurs ont justifié ce comportement par la dynamique d'émissions des peintures caractérisée par une rapide décroissance. Au contraire, la production de quantités significatives de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone durant l'exposition a été observée. Les auteurs ont émis l'hypothèse que ce formaldéhyde résulte de l'ozonolyse de résidus insaturés des résines vinyliques présentes dans les peintures.

Les émissions de plusieurs matériaux exposés à des concentrations d'ozone comprises entre $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et plus de $4 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été étudiées [Hubbard et al., 2005]. Les produits de réaction observés étaient principalement des carbonylés avec par exemple l'hexaldéhyde pour le papier, le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone pour les moquettes et les linoléums. Une très grande variabilité des composés identifiés a été observée en fonction du matériau considéré.

Les réactions entre l'ozone et les matériaux peuvent également être source de particules submicroniques. Une augmentation importante du nombre de particules a été observée lors de l'exposition d'un panneau de cyprès japonais et d'un panneau de cèdre à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone [Aoki et al., 2005].

Une caractérisation chimique et olfactive des émissions de huit matériaux exposés à l'ozone a été réalisée par Knudsen et al. [2003]. Le changement de perception des émissions issues d'une exposition à l'ozone est apparu dépendant du type de matériau considéré. Les effets les plus importants ont été observés pour les moquettes : l'intensité olfactive s'est avérée supérieure pour l'échantillon soumis à un flux d'ozone. Cette observation combinée à une préférence également influencée par l'ozone a conduit à une évaluation sensorielle négative des moquettes. Le lambris en pin et la plaque de plâtre cartonnée peinte ont présentées les mêmes conclusions, mais de façon moins prononcée.

3.3. Impact sanitaire des réactions impliquant l'ozone

Les réactions entre l'ozone et des COV spécifiques possédant des insaturations, les terpènes majoritairement, peuvent conduire à la formation d'aldéhydes, de cétones, d'alcools, d'acides carboxyliques, de radicaux libres ainsi que de particules [Sarwar et al., 2003]. Le risque associé à ces sous-produits et produits de réaction dépend de trois paramètres : la nocivité propre du composé, son mode d'entrée en contact avec la personne (par inhalation dans le cas présent) ainsi que la durée de l'exposition. Fréquemment, il apparaît que les produits d'ozonolyse sont plus irritants que leurs précurseurs et aboutissent à la formation d'air dit « irritant » [Wolkoff et al., 2006].

3.3.1. IDENTIFICATION DES PRODUITS DE REACTION IRRITANTS

Les produits de réaction impliquant l'ozone ont généralement des seuils de détection olfactifs extrêmement bas et leurs caractéristiques irritantes sont reconnues ou supposées.

Pour les espèces présentes à l'état de traces, et notamment celles dont le temps de vie est court ou labiles thermiquement, les radicaux libres et les composés multi-fonctions, leur détection difficile dans l'air limite les expérimentations approfondies [Nazaroff et Weschler, 2004].

Certains aldéhydes issus des réactions d'ozonolyse peuvent présenter un risque pour la santé humaine, en fonction du niveau et de la durée d'exposition des occupants. Parmi ces composés, le formaldéhyde, anciennement classé en cancérogène probable par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) avec une valeur guide fixée par l'OMS à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour une durée d'exposition de 30 minutes, est désormais identifié comme agent cancérogène [WHO, 2004]. L'acroléine, également identifié comme produit de réaction impliquant l'ozone, est considéré comme irritant et cancérogène par l'Etat de Californie [OEHHA, 2006]. Le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acroléine ont été identifiés comme composés provoquant ou augmentant l'asthme [Leikauf, 2002]. Des irritations sensorielles ont également été observées lors d'exposition à des produits d'ozonolyse particuliers : le formaldéhyde, la méthacroléine, la méthylvinylcétone et les acides formique et acétique [Wolkoff et al., 2000].

Les particules submicroniques sont également des produits d'ozonolyse de terpènes fréquemment rencontrés. Ces particules peuvent pénétrer dans les voies respiratoires et être transportées dans les poumons où elles vont induire des effets synergiques [Wolkoff et al., 1997].

3.3.2. ETUDES EXPERIMENTALES

Kalberg et al. [1992 ; 1994] ont noté un potentiel allergénique pour la peau plus important des produits d'ozonation du d-limonène que du d-limonène seul.

Plusieurs expérimentations menées sur des animaux, et plus particulièrement des souris, ainsi que sur des humains ont mis en évidence des irritations respiratoires causées par les produits d'ozonolyse des terpènes [Weschler et Schields, 1997].

Wolkoff et al. [1999a] ont étudié la formation de composés très irritants lors de la réaction entre l'ozone ($800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et l'alpha-pinène ($336 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et une diminution de 30% de l'activité respiratoire des souris est observée. Avec des concentrations différentes ($8 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone et $288 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de d-limonène), Clausen et al. [2001] ont également montré une diminution de 33% de l'activité respiratoire de souris exposées au mélange.

Dans leurs travaux, Wilkins et al. [2003] ont étudié l'influence du temps de réaction, de l'humidité relative et de la concentration d'ozone sur l'irritation des voies respiratoires de souris exposées à un mélange ozone et d-limonène ou ozone et isoprène. Ainsi, il apparaît que les irritations maximales sont observées pour une très faible humidité relative (moins de 2%), un temps de réaction court (16 à 30 s) tandis que les irritations minimales sont observées pour une humidité relative moyenne (32%) et un temps de réaction long (60 à 90 secondes).

En plus des atteintes respiratoires, des affections oculaires sont également observées sur des personnes exposées à des mélanges terpènes plus ozone. L'équipe de Wolkoff a mis au point un test de sensibilisation basé sur la fréquence de clignements des yeux, le Blink test, considéré comme une mesure physiologique de la stimulation du nerf trigéminal donc de la sensation d'irritation. L'influence de la méthacroléine, des produits d'ozonolyse du d-limonène et des produits d'ozonolyse de l'isoprène, sur la fréquence de clignements des yeux d'un groupe d'individus a été étudiée [Klenø et Wolkoff 2004]. Une augmentation de cette fréquence est observé pour les deux premiers cas : exposition à la méthacroléine et exposition aux produits d'ozonolyse du d-limonène. Une augmentation de l'humidité relative de 20 à 50% entraîne une diminution de la fréquence de clignements des yeux lors d'exposition aux produits d'ozonolyse du d-limonène [Klenø-Nøjgaard et al., 2005].

Une étude menée sur des femmes, dont le seuil olfactif est considéré comme plus sensible, exposées durant 2 heures à un mélange de 23 COV et de $80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone, n'a pas mis en évidence de symptômes significatifs ou non [Fielder et al., 2005 ; Laumbach et al., 2005]. Les auteurs supposent qu'une exposition à long terme est probablement nécessaire à la survenue d'effets mesurables des réactions d'ozonolyse.

De plus, en terme d'exposition de la population à des particules organiques, les réactions initiées par l'ozone constituent un élément important. Des mesures du carbone organique des particules après collecte sur des filtres à l'extérieur et à l'intérieur de logements ont mis en évidence des fractions d'au moins 40% et plus généralement de 70 à 75% des particules formées dans les logements qui sont issues d'une génération à l'intérieur, et notamment de réactions chimiques impliquant l'ozone [Polidori et al., 2006]. Cette hypothèse d'une contribution importante des AOS dans l'exposition des occupants aux particules inférieures à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2,5}$) est également supportée par Sarnat et al. [2005]. Ces auteurs ont calculé des ratios de concentrations personnelles issues de mesures directes sur l'individu et de concentrations extérieures de particules, en distinguant dans ces particules les particules sulfatées comme provenant de l'extérieur. En période estivale, la différence entre les deux ratios est plus importante qu'en période hivernale, indiquant une prépondérance de sources intérieures sur l'exposition des personnes aux $\text{PM}_{2,5}$.

Chapitre II : Matériel et méthodes

Afin d'étudier les interactions entre l'ozone et les matériaux un banc d'exposition contrôlée à l'ozone des matériaux a été mis au point. Les concentrations d'ozone, de COV et d'aldéhydes ont été mesurées avant et après une exposition d'échantillons de matériaux à l'ozone. Des produits de réaction spécifiques ont également été recherchés. Les méthodes utilisées pour le banc d'exposition contrôlée ont également été employées lors des campagnes in situ et la mesure des oxydes d'azote vient s'ajouter aux paramètres suivis.

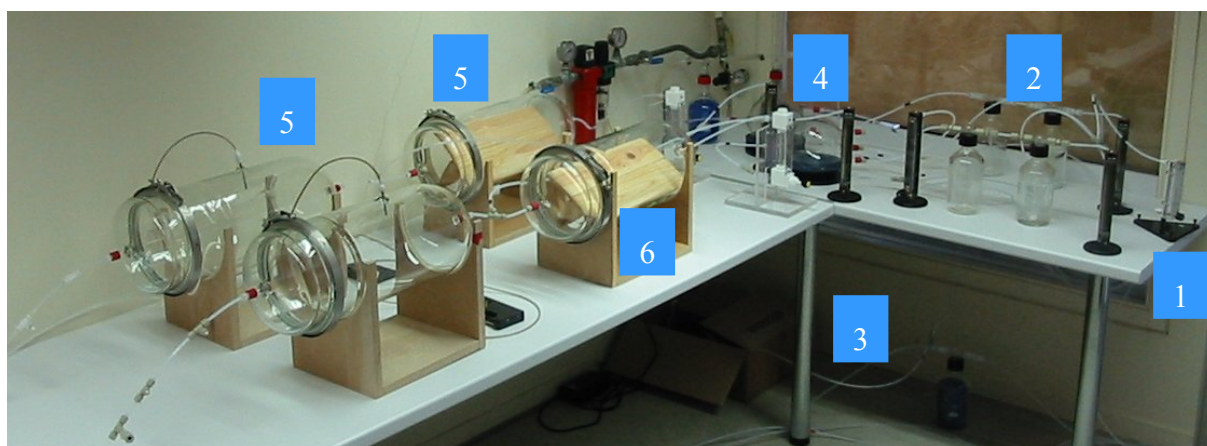
1. Banc d'exposition contrôlée à l'ozone

1.1. Présentation du dispositif

1.1.1. CONCEPTION

La conception du banc d'exposition contrôlée à l'ozone s'est inspirée des méthodes normalisées de mesures d'émissions de COV par les matériaux à l'aide de chambre d'essai d'émissions [ECA, 1997 ; AFNOR, 2006a ; 2006b]. Les équipements nécessaires à cette mesure normalisée sont : une alimentation en air propre par un réseau d'air comprimé ou des bouteilles de gaz, un système de chambre d'essai d'émission, un système d'humidification, des appareils permettant la mesure de l'humidité, de la température et du débit, l'utilisation de matériaux inertes pour l'ensemble du dispositif et enfin des systèmes de prélèvement d'air.

Pour cette étude, l'objectif est de comparer les émissions des matériaux dans un environnement contrôlé, en absence et en présence d'ozone. Le banc d'exposition contrôlée à l'ozone comporte donc deux lignes parallèles identiques dans lesquelles un flux d'air contrôlé balaye la surface d'échantillon du matériau, l'ozone étant introduit et mesuré dans une de ces deux lignes. Les essais ont donc lieu simultanément en absence et en présence d'ozone. La température, l'humidité relative et les débits sont contrôlés dans chacun des deux lignes d'essais. Une photographie du banc d'exposition contrôlée à l'ozone est présentée sur la Figure II-1.



1 : système général d'alimentation en air du banc – 2 : système de contrôle de l'humidité relative –
3 : système de génération d'ozone – 4 : chambres d'homogénéisation –
5 : chambres d'essai d'émission – 6 : éprouvettes du matériau

Figure II-1 : Photographie du banc d'exposition contrôlée à l'ozone

1.1.2. DESCRIPTION

1.1.2.a) Système d'alimentation en air

Le banc d'exposition contrôlée à l'ozone est alimenté par de l'air comprimé issu d'un réseau. Après passage par un double détendeur associé à un filtre à poussières, l'air désormais à pression atmosphérique est asséché par traitement sur du gel de silice. Un filtre à charbon actif termine cette étape de filtration par adsorption de la plupart des COV.

Des mesures à vide dans le banc d'essai permettent d'évaluer la propreté de l'air réseau utilisé. En dehors de l'utilisation du générateur d'ozone, aucune trace d'ozone n'est détectée. Pour les oxydes d'azote, les concentrations mesurées sont de quelques $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et peuvent être considérées comme négligeables. Le compteur de particules quant à lui n'a pas détecté la présence de particules. Pour les COV et les aldéhydes, aucun composé n'est détecté en concentration significative.

1.1.2.b) Contrôle de l'humidité et de la température

Pour maîtriser parfaitement l'humidité dans les chambres d'essai d'émission, une partie de l'air est dirigée vers des flacons laveurs pour être chargée en eau. Les débits d'air sec et d'air humide introduits dans le banc sont contrôlés grâce à des débitmètres à bille ajustés pour obtenir une humidité relative constante dans les chambres d'essai. Plusieurs niveaux d'humidité relative, compris entre 30% et 50%, ont été utilisés lors de cette étude.

Le banc d'exposition contrôlée à l'ozone est situé dans un local climatisé permettant de maintenir une température ambiante stable autour de 23°C. La mesure de ces paramètres est réalisée dans les chambres d'essai par des microsondes thermohygrométriques de 5 mm de diamètre associées à des enregistreurs de données (Hygroclip et Hygrolog, Rotronic), placées au centre de la chambre d'essai d'émission et présentées sur la Figure II-2.

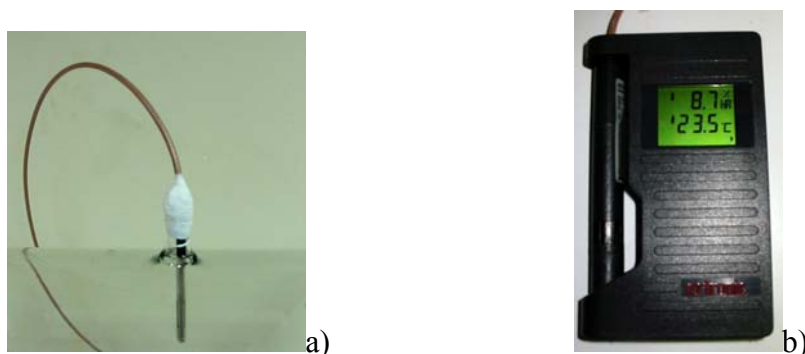


Figure II-2 : a) Sonde thermohygrométrique. b) Enregistreur de données

Afin d'étudier la stabilité de ces conditions environnementales, la température et l'humidité relative sont mesurées dans le banc d'exposition contrôlée lors de cinq essais, Tableau II-1.

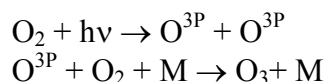
Tableau II-1 : Stabilité de la température et de l'humidité dans les deux lignes d'essai

Essai n°	Ligne « absence d'ozone »		Ligne « présence d'ozone »	
	Température	Humidité Relative	Température	Humidité Relative
1	22,2 ± 0,3°C	36,6 ± 0,8%	22,2 ± 0,3°C	37,3 ± 0,6%
2	22,2 ± 0,3°C	36,9 ± 0,6%	22,2 ± 0,3°C	37,6 ± 0,6%
3	22,3 ± 0,3°C	37,2 ± 1,1%	22,3 ± 0,3°C	37,6 ± 0,9%
4	22,3 ± 0,3°C	37,4 ± 0,6%	22,4 ± 0,2°C	38,2 ± 0,6%
5	22,6 ± 0,2°C	37,6 ± 0,6%	22,6 ± 0,2°C	38,1 ± 0,5%
6	22,8 ± 0,3°C	38,6 ± 0,9%	23,0 ± 0,3°C	38,7 ± 0,7%
moyenne	22,4 ± 0,1°C	37,4 ± 0,2%	22,5 ± 0,1°C	37,9 ± 0,1%

Les moyennes des données recueillies font apparaître un bon accord entre les deux lignes d'essai. De plus, les écart-types mesurés pour les deux paramètres sont relativement faibles et attestent de la bonne stabilité du banc d'exposition.

1.1.2.c) Génération d'ozone

Sous un rayonnement ultraviolet de courtes longueurs d'ondes, l'oxygène est transformé en ozone selon le processus photochimique détaillé par les équations suivantes :



La génération d'ozone est réalisée grâce à un dispositif utilisant une microlampe UV (185 nm) éclairant un tube de quartz dans lequel un gaz circule. Pour limiter la présence de substances interférentes et augmenter le rendement de formation, le gaz utilisé est de l'oxygène pur [UVP, 2000].

Le générateur d'ozone employé (*Pen Ray*) est présenté sur la Figure II-3a). Un cache en aluminium permet de modifier la longueur de lampe UV éclairant le tube de quartz. En fonction de cette longueur et du débit d'oxygène utilisé, la quantité d'ozone générée diffère [UVP, 2000], comme le montre la Figure II-3b).

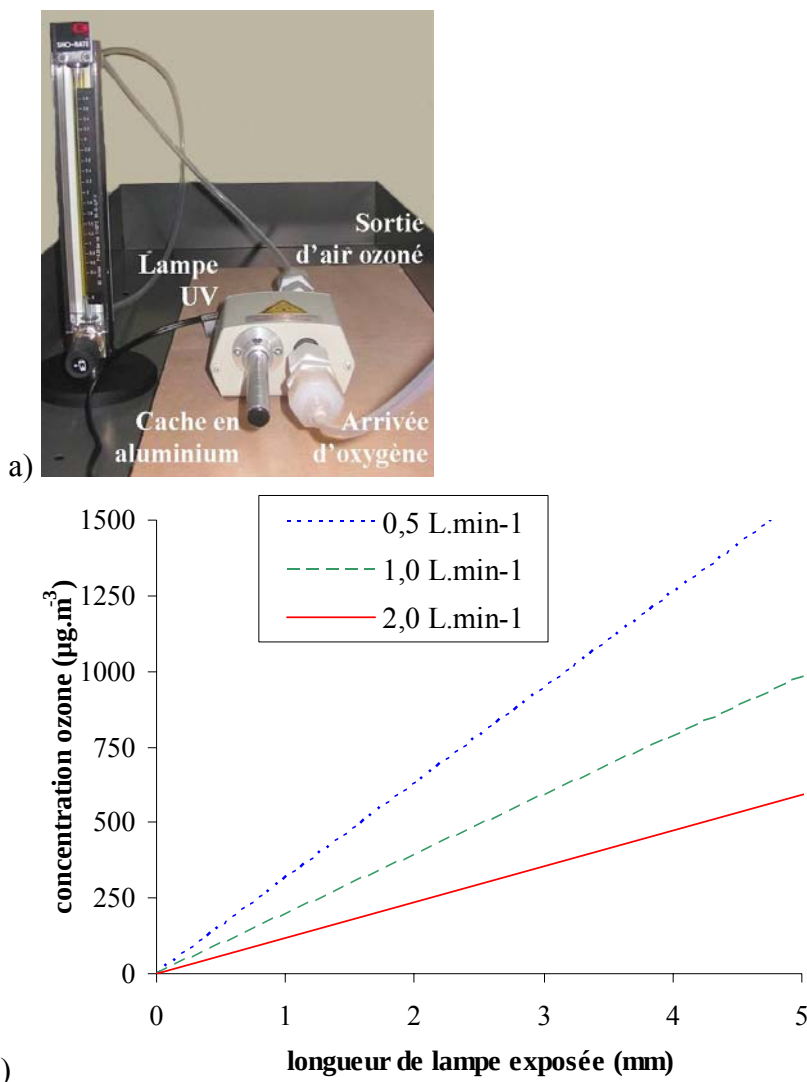


Figure II-3 : a) Générateur d'ozone. b) Rendement du générateur d'ozone [UVP, 2000]

Différents niveaux d'ozone ont été utilisés lors des essais en chambre d'essai d'émissions :

- le niveau « bas ozone » pour des concentrations d'ozone de 60 à 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- le niveau « moyen ozone » pour des concentrations d'ozone de 180 à 260 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$;
- le niveau « fort ozone » pour des concentrations d'ozone de 310 à 375 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.
- le niveau « très fort ozone » pour des concentrations d'ozone supérieures à 430 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Trois essais ont été réalisés afin de s'assurer de la stabilité de la génération d'ozone. La concentration d'ozone est mesurée toutes les 2 minutes jusqu'à épuisement de la bouteille d'oxygène, soit pendant plus de 100 heures, Figure II-4.

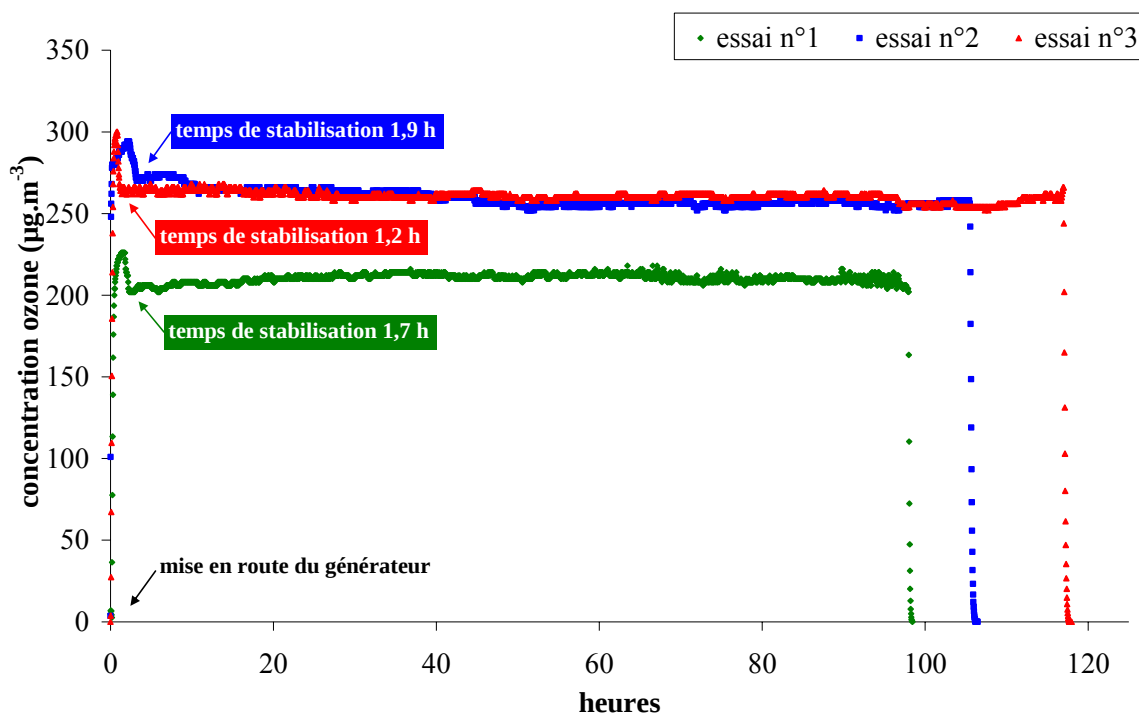


Figure II-4 : Stabilité de la génération d'ozone

Les résultats obtenus montrent une bonne stabilité de la génération d'ozone. Lors des essais, un temps de stabilisation du générateur d'ozone durant lequel la concentration d'ozone subit un cycle croissance – décroissance avant d'atteindre une valeur stable est observé. Ce temps correspond au temps de chauffe nécessaire à la lampe UV et peut s'étendre jusqu'à 1 $\frac{3}{4}$ heure après la mise en route du générateur.

Afin d'évaluer l'importance de ce temps de chauffe sur la stabilité de la génération d'ozone, les moyennes de concentrations sont calculées sur une période complète ainsi que sur une période débutant après ce temps. Pour chaque essai les moyennes ainsi calculées sont égales à, respectivement pour toute la période et après stabilisation, $210 \pm 11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $21 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'essai n°1, $260 \pm 9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $260 \pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'essai n°2 et $260 \pm 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $260 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'essai n°3. Peu de différences apparaissent au niveau de la concentration moyenne mais un écart-type plus faible et inférieur à 2% de la valeur moyenne est mesuré lorsque le temps de stabilisation est exclu.

Compte tenu de ces observations, un temps de stabilisation du générateur d'ozone de 2 heures a été respecté durant chaque essai.

1.1.2.d) Chambre d'homogénéisation

L'air sec, l'air humide et l'air ozoné, pour la ligne « présence d'ozone », sont dirigés vers des sphères en verre simple paroi d'un volume de 3 L, appelées chambres d'homogénéisation. Le verre a été choisi pour sa faible réactivité vis à vis de l'ozone [Weschler, 2000]. Ces chambres, situées en amont des chambres d'essai d'émission, permettent d'assurer un bon mélange du flux d'air entrant dans la chambre. De plus, le système d'alimentation en air du banc d'exposition fournit des flux d'air froid et la présence des sphères permet au dispositif d'atteindre une homogénéisation thermique des différents flux d'air.

1.1.2.e) Chambres d'essai d'émission

Le dimensionnement des chambres d'essai a nécessité la prise en compte de nombreux paramètres tels que le taux de renouvellement d'air dans les chambres, le rapport surface/volume de la chambre et celui des échantillons de matériau à tester. En effet, afin d'optimiser les réactions avec l'ozone, il est nécessaire de limiter le taux de renouvellement d'air tout en maximisant le rapport surface/volume de l'échantillon. Les mesures en sortie (ozone, COV, aldéhydes etc.) imposent un débit d'air minimal dans les chambres mais un débit trop important peut concurrencer les réactions de l'ozone en phases homogène et hétérogène. Il est nécessaire de trouver un juste équilibre entre ces deux contraintes.

Dans un article de 1993, l'équipe de Nazaroff [Nazaroff et al., 1993] a comparé des vitesses de dépôt v_d de la littérature, mettant ainsi en évidence une valeur remarquable de $0,04 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ autour de laquelle étaient regroupées la plupart de vitesses. Cette valeur est ici utilisée pour calculer des constantes de dépôt théorique k_d dans différentes études. La formule utilisée pour ces calculs est :

$$k_d = v_d \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat}} \quad \text{II.1}$$

Les valeurs obtenues sont alors comparées entre elles et à celles issues des deux configurations du banc d'exposition contrôlée à l'ozone, Tableau II-2.

Tableau II-2 : Comparaison de différentes conditions expérimentales

Références	TRA h^{-1}	S/V_{chambre} $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	$S/V_{\text{matériau}}$ $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$	Taux spécifique $\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$	v_d $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	k_d h^{-1}
Reiss et al., 1995a	688,1	93,6	93,6	7,4	0,04	134,8
Moriske et al., 1998	1,0	6,0	1,0	1,0	0,04	1,4
Shaughnessy et al., 1999	365,8	2,1	0,4	882,6	0,04	0,6
Knudsen et al., 2000	64,8	28,7	30,0	2,2	0,04	43,2
Morrison et Nazaroff, 2000	6,9	25,7	2,2	3,1	0,04	3,2
Klenø et al., 2001	1542,9	505,7	505,7	3,1	0,04	728,2
Configuration n° 1	12,0	17,6	9,4	1,3	0,04	13,5
Configuration n° 2	10,6	17,6	14,5	0,7	0,04	20,3

A partir de ces données, il apparaît que le dimensionnement retenu pour les chambres d'essais du banc d'exposition contrôlée à l'ozone, présenté dans la seconde partie du Tableau II-2, conduit à des constantes de dépôt estimées de $13,55 \text{ h}^{-1}$ et de $20,3 \text{ h}^{-1}$. En comparant ces valeurs à celles des précédentes études qui s'étalent de $0,6$ à $728,2 \text{ h}^{-1}$, les configurations du banc d'exposition contrôlée permettent de définir de nouvelles conditions expérimentales. Les k_d estimés semblent suffisamment fortes pour permettre le dépôt de l'ozone sur les surfaces tout en permettant l'observation de réactions en phase homogène concurrençant le renouvellement d'air du banc d'exposition contrôlée.



Figure II-5 : Chambres d'essai d'émission

Les chambres d'essai d'émission, réalisées en verre simple paroi, présentent une longueur totale de 65 cm pour une hauteur de 20 cm, soit un volume unitaire de 17 L, Figure II-5. Deux configurations du banc d'exposition sont utilisées : dans la configuration n° 1, une seule chambre d'essai d'émission est utilisée tandis que dans la configuration n° 2, deux chambres sont disposées en série.

♦ *Caractérisation aéraulique*

Une caractérisation aéraulique a été réalisée par calcul du nombre de Reynolds. Dans la section du tube PTFE ou PFA de $5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, le nombre de Reynolds obtenu est inférieur à $2\cdot 10^2$ pour une vitesse d'air moyenne et indique un régime laminaire.

L'air est dirigé vers la chambre d'essai d'émission au moyen de ce tube et le nombre de Reynolds est calculé à partir des lois liées aux singularités des écoulements. Le nombre de Reynolds à l'entrée de la chambre ainsi calculé est supérieur à $6\cdot 10^6$, valeur caractéristique d'un écoulement turbulent. La mise en évidence d'une turbulence des masses d'air à l'intérieur de la chambre d'essai assure une dynamique de l'essai.

♦ *Inertie*

Afin de vérifier l'inertie des chambres d'émission, des essais ont été réalisés en absence de matériau. Après introduction d'une concentration connue d'ozone dans le banc d'exposition contrôlée, l'abattement d'ozone dû aux chambres d'essais a été mesuré. Deux niveaux de concentration d'ozone ont été testés et les résultats sont présentés sur la Figure II-6.

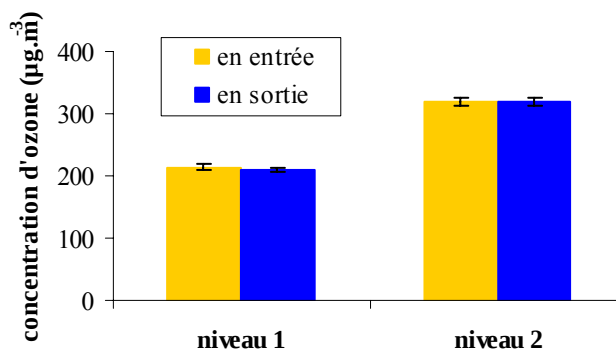


Figure II-6 : Inertie des chambres d'essai d'émission

Pour le premier niveau de concentration, un très faible abattement ($\sim 2\%$) apparaît tandis que pour le second niveau aucun abattement n'est observé, compte tenu de l'incertitude de mesure de l'appareil. L'inertie des chambres d'essai vis-à-vis de l'ozone est donc vérifiée.

1.1.2.f) Raccordements

Le caractère très réactif de l'ozone implique une utilisation de matériau inerte vis à vis de ce gaz. La norme NF X 43024 [AFNOR, 1986] relative au dosage de l'ozone de l'air ambiant recommande l'emploi de matériau type Téflon® PTFE ou PFA dans la chaîne de mesure.

Les tuyaux et raccords utilisés pour la réalisation de la ligne où l’ozone est introduit sont donc faits de Téflon® PFA. La ligne ne contenant pas d’ozone est quant à elle constituée de tuyaux en Téflon® PTFE et de raccords en polypropylène. Les débitmètres placés en amont des chambres d’essai sont également constitués de Téflon® PTFE.

1.2. Configurations

Deux configurations du banc d’exposition contrôlée à l’ozone ont été utilisées lors de l’étude du dépôt d’ozone et de son influence sur les matériaux et leurs émissions. Ces configurations présentées sur la Figure II-7 ont permis, d’une part, l’étude de la réactivité globale (« configuration n° 1 ») et, d’autre part, l’étude distincte des réactivités en phase homogène seule et hétérogène seule (« configuration n° 2 »).

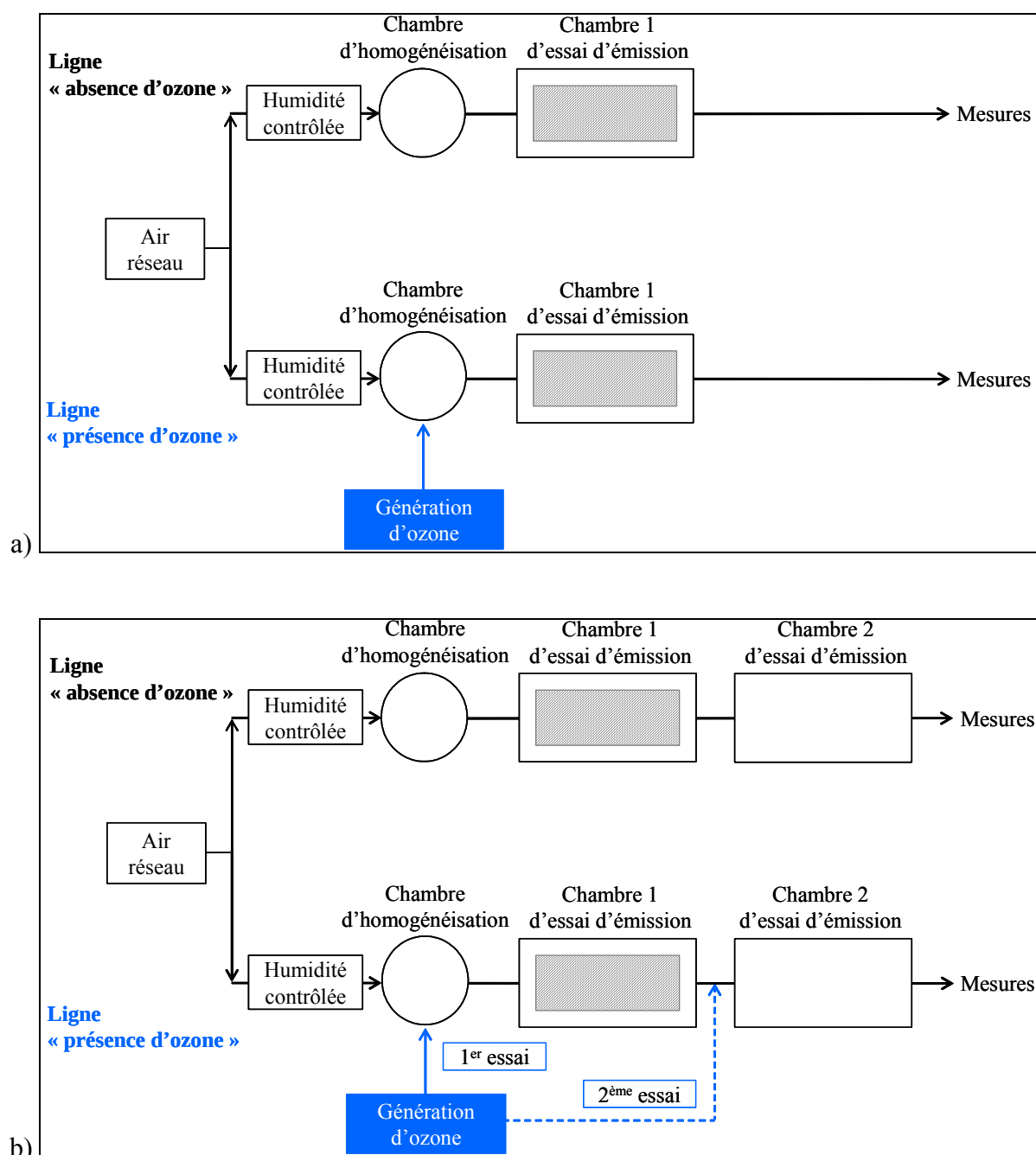


Figure II-7 : Configurations a) n° 1 et b) n° 2 du banc d’exposition contrôlée à l’ozone

1.2.1. ÉTUDE DE LA REACTIVITE GLOBALE

Pour l'étude de la réactivité chimique globale de l'ozone sur les matériaux, la configuration du banc d'exposition contrôlée à l'ozone employée est la configuration n° 1. L'air réseau alimente deux lignes d'essai contrôlées en humidité relative et comportant chacune une chambre d'homogénéisation et une chambre d'essai d'émission où le matériau est disposé. Dans une des lignes, l'ozone est ajouté en concentration connue au niveau de la chambre d'homogénéisation. Les mesures sont effectuées en sortie de la chambre d'essai pour chacune des deux lignes. La Figure II-7a illustre cette première configuration. Pour chaque ligne, le débit d'air en sortie de chambre d'essai d'émission est fixé à $3,5 \pm 0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit d'oxygène utilisé pour la génération d'ozone est de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. En sortie de la chambre d'essai d'émission, en plus des mesures de concentrations d'ozone, des prélèvements de COV sur Tenax TA et d'aldéhydes sur DNPH sont réalisés.

Sur l'ensemble des matériaux sélectionnés, treize ont été testés avec cette configuration où le matériau est directement exposé aux flux d'air ozoné : les réactions impliquant l'ozone ont donc lieu à la fois en phase homogène et en phase hétérogène, à la surface et dans le matériau, définissant ainsi la réactivité globale de l'ozone sur le matériau considéré.

1.2.2. ÉTUDE DES REACTIVITES EN PHASE HOMOGENE ET EN PHASE HETEROGENE

Pour étudier la contribution relative de la réactivité chimique en phase homogène et de la réactivité chimique en phase hétérogène, la configuration n°1 du banc d'exposition a évolué. Désormais, chacune des deux lignes d'essai comportent deux chambres d'émission, le matériau étant toujours disposé dans la première, définissant ainsi la configuration n° 2. Dans une des lignes, l'ozone est ajouté soit au niveau de la chambre d'homogénéisation pour une étude de la réactivité globale, soit entre les deux chambres d'essai d'émission pour une étude de la réactivité en phase homogène seule. Les mesures sont effectuées en sortie de la seconde chambre d'essai pour chaque ligne. La Figure II-7b illustre cette seconde configuration du banc d'exposition contrôlée. Cette configuration nécessite donc deux essais pour étudier un matériau : un premier avec ajout de l'ozone au niveau de la chambre d'homogénéisation et un second avec ajout de l'ozone entre les deux chambres d'essais d'émissions. Pour chaque ligne, le débit d'air en sortie de la chambre 1 d'essai, correspondant au débit d'air auquel le matériau est réellement soumis, est de $3,5 \pm 0,2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et celui en sortie de la chambre n° 2 d'essai de $4,2 \pm 0,3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Le débit d'oxygène utilisé pour générer l'ozone est de $1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Tout comme pour l'autre configuration, des prélèvements de COV et d'aldéhydes ont été réalisés en sortie de la seconde chambre d'essai. De plus, afin de pouvoir identifier des produits de réaction issus en mécanismes en phase homogène, des prélèvements dans une solution liquide de PFBHA ont également été effectués. Sur l'ensemble des matériaux sélectionnés, trois ont été testés avec cette deuxième configuration.

Dans le premier essai, le matériau est directement exposé aux flux d'air ozoné : les réactions impliquant l'ozone ont donc lieu en phase homogène et en phase hétérogène, à la surface et dans le matériau. Les mêmes conditions que la configuration n° 1 sont donc retrouvées. Au contraire, dans le second essai, le matériau n'est plus directement exposé aux flux d'air ozoné mais ce sont uniquement ses émissions qui sont en contact avec l'ozone. Ainsi, les réactions impliquant l'ozone ont donc lieu uniquement en phase homogène. L'étude de la réactivité chimique en phase hétérogène est alors également possible par différence des deux essais.

2. Méthodes de mesure

2.1. Mesure des Composés Organiques Volatils par GC/MS

2.1.1. PRINCIPE DE MESURE

La mesure des COV dans l'air intérieur ou dans l'air échantillonné, afin de doser les émissions provenant de matériaux en chambres d'essai, a été réalisée selon la norme NF ISO 16000-6 [AFNOR, 2006a]. Les COV ont été prélevés sur des tubes en acier inoxydable, présentés sur la Figure II-8, contenant un adsorbant solide approprié pour les COV contenant 4 à 18 atomes de carbone, le Tenax TA (Supelco).

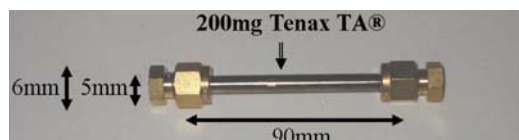


Figure II-8 : Tube à adsorption pour la mesure des COV

Cet adsorbant est un polymère poreux fondé sur de l'oxyde de 2,6-diphénylène dont la granulométrie varie de 0,18 mm à 0,25 mm (60 mailles à 80 mailles). Un nettoyage préalable du Tenax TA par conditionnement thermique, sous un flux d'azote, est réalisé.

Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de régulateurs de débit massique assurant un débit de pompage constant de $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 50 minutes, soit un volume de prélèvement de 5 L. Les tubes, scellés hermétiquement, ont été conservés à 4°C après prélèvement.

2.1.2. ANALYSE PAR GC/MS

Les prélèvements ont été analysés par un système de thermodésorption automatique (ATD 400 Perkin Elmer) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800 Varian) relié à un détecteur à ionisation de flamme et à un spectromètre de masse (Saturn 2000 Varian). Les caractéristiques de ce système (TD/GC/FID/MS) sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Caractéristiques de l'analyse des COV par TD/GC/FID/MS

Désorption	$260^\circ\text{C} - 50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ Azote N50 – 15 min
Température du piège froid	-30°C
Température d'injection	280°C à $40^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$
Température de la ligne de transfert	220°C
Colonne	SGE BPX5 / 60 m / $0,25 \text{ mm}$ / $1 \mu\text{m}$
Gaz vecteur	Helium N60
Pression Constante	30 psi
Programmation de température	40°C (1 min) $\rightarrow 235^\circ\text{C}$ ($3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) $\rightarrow 250^\circ\text{C}$ ($5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) $\rightarrow 250^\circ\text{C}$ (11 min)
Température FID	270°C
Mode d'ionisation	Impact électronique 70 eV
Plage d'ionisation	33-425 m/z

La désorption thermique est une technique d'extraction de composés organiques volatils à partir d'une matrice solide, par chauffage d'un échantillon balayé par un flux de gaz inerte. Les composés sont adsorbés sur un piège froid à -30°C puis désorbés à 300°C avant d'être dirigés vers la colonne chromatographique où ils seront séparés.

L'identification des composés a été réalisée tout d'abord par recoupement des temps de rétention par rapport à une bibliothèque interne au CSTB puis par comparaison du spectre de masse avec une bibliothèque de spectres (NIST – 1998 et CSTB – 2002).

La quantification des composés a été effectuée par rapport à un étalonnage externe de toluène et les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ équivalent toluène. Le seuil d'identification a été fixé à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Compte tenu des mesures réalisées lors d'essais interlaboratoires et d'essais spécifiques de validation des méthodes normalisées, une incertitude de 15% a été retenue pour la validation des résultats présentés dans cette étude.

2.1.3. INTERFERENCES DUES A LA PRESENCE D'OZONE

Des interférences lors de prélèvements de COV sur Tenax TA en présence d'ozone ont été mis en évidence par la détection de traces de produits de dégradation [Helmig D., 1997 ; Clausen et Wolkoff, 1997 ; Klenø et al., 2002]. L'ozone et les COV adsorbés sur le Tenax sont également susceptibles de réagir sur la surface de l'adsorbant, entraînant ainsi la formation de produits de réaction [Morrison, 1999 ; Klenø et al., 2002].

2.1.3.a) Influence de l'ozone sur le Tenax TA

Afin d'étudier l'influence de l'ozone sur le Tenax TA, des essais spécifiques ont été réalisés en absence et en présence de $262 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone dans le banc d'exposition contrôlée à l'ozone, sans matériau. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-9.

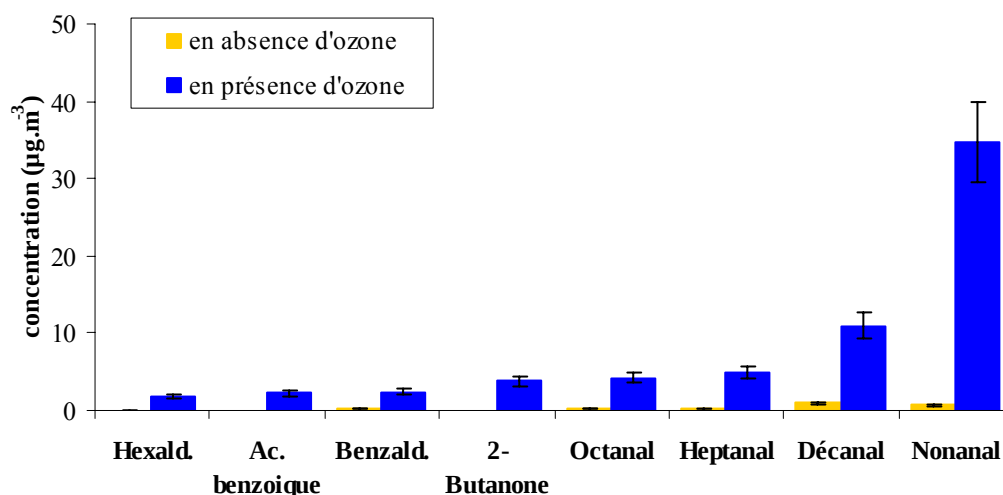
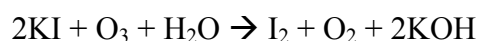


Figure II-9 : Mesures des COV par prélèvements sur Tenax TA

Des concentrations importantes d'aldéhydes sont détectées, en particulier pour le décanal présent à plus de $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et pour le nonanal présent à plus de $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De plus, l'acide benzoïque et la 2-butanone sont retrouvés dans des concentrations non négligeables. Ces observations sont en accord avec les résultats des travaux de Morrison [1999].

La solution la plus directe pour résoudre le problème des interférences dues à l'ozone est d'en supprimer toute trace avant contact entre l'air échantillonné et le tube d'adsorption. Un épurateur d'ozone commercial, utilisé classiquement pour les prélèvements sur cartouche DNPH et constitué d'une cartouche de silice imprégnée d'iodure de potassium, Figure II-10, a été placé en amont du tube d'adsorption afin d'éliminer l'ozone par réaction avec l'iodure de potassium :



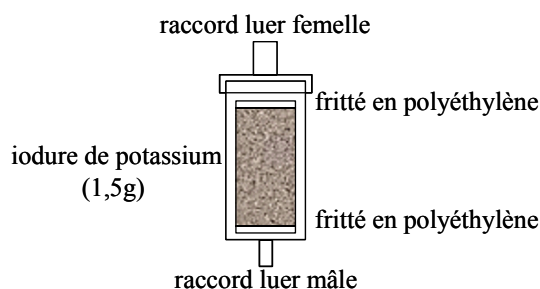


Figure II-10 : Epurateur d'ozone commercial

2.1.3.b) Influence de l'épurateur d'ozone sur le Tenax TA

Afin d'étudier l'influence de cet épurateur sur le Tenax TA, des essais spécifiques ont été réalisés en absence et en présence de $262 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone dans le banc d'exposition contrôlée à l'ozone, sans matériau. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-11.

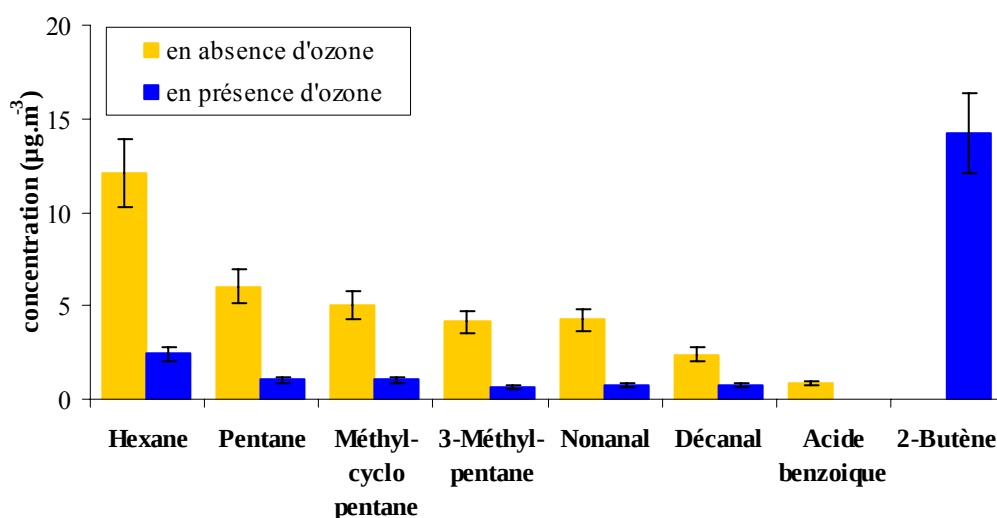


Figure II-11 : Mesure des COV avec utilisation d'un épurateur d'ozone

D'une manière générale, l'utilisation de l'épurateur fait apparaître un bruit de fond important sur les chromatogrammes. Des concentrations importantes d'alcane sont détectées en absence d'ozone, en particulier pour l'hexane présent à plus de $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De plus, le nonanal, le décanal et l'acide benzoïque sont retrouvés dans des concentrations non négligeables. L'utilisation de l'épurateur d'ozone en présence d'ozone semble limiter l'apparition de ces composés mais une concentration importante de 2-butène est détectée.

2.1.3.c) Influence de l'épurateur d'ozone sur les prélèvements en absence d'ozone

Afin de déterminer l'influence de l'épurateur d'ozone dans les conditions réelles d'utilisation du banc d'exposition contrôlée à l'ozone, un essai spécifique sur 48 heures a été mené sur le lambris N en absence d'ozone. Des prélèvements sur Tenax TA avec ou sans utilisation de l'épurateur ont été réalisés en simultanée après 24 h et 48 h. Les résultats obtenus pour le premier prélèvement sont présentés sur la Figure II-12.

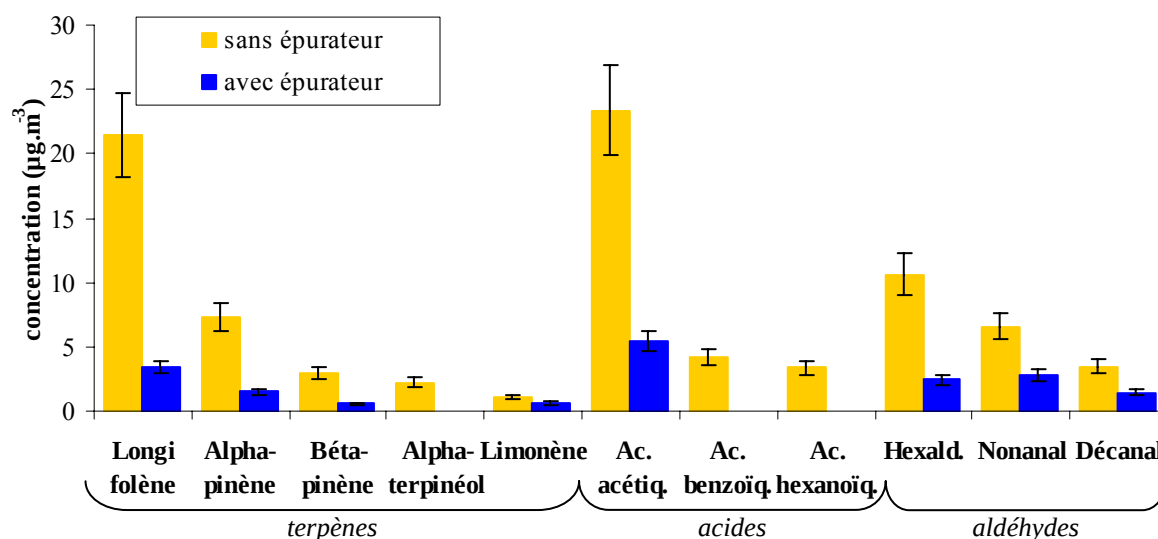


Figure II-12 : Mesure des COV et aldéhydes en absence d'ozone

Une diminution des concentrations d'une grande partie des composés détectés est observée en présence d'ozone : les acides, les aldéhydes, les terpènes et notamment le longifolène et l'alpha-pinène. Par opposition, certains alcanes (C_{11} à C_{14}) voient leurs concentrations augmenter par la présence de l'épurateur. L'utilisation de cet épurateur en absence d'ozone n'est donc pas sans conséquence sur les concentrations de composés détectés.

2.1.3.d) Influence de l'épurateur d'ozone sur les prélèvements en présence d'ozone

Afin de déterminer l'influence de l'épurateur d'ozone dans les conditions réelles d'utilisation du banc contrôlée à l'ozone, un essai spécifique a été mené sur le lambris N en présence de $262 \mu\text{g.m}^{-3}$ d'ozone. Des prélèvements sur Tenax TA avec ou sans utilisation de l'épurateur ont été réalisés en simultané après 24 h et 48 h. Les résultats obtenus pour le premier prélèvement sont présentés sur la Figure II-13.

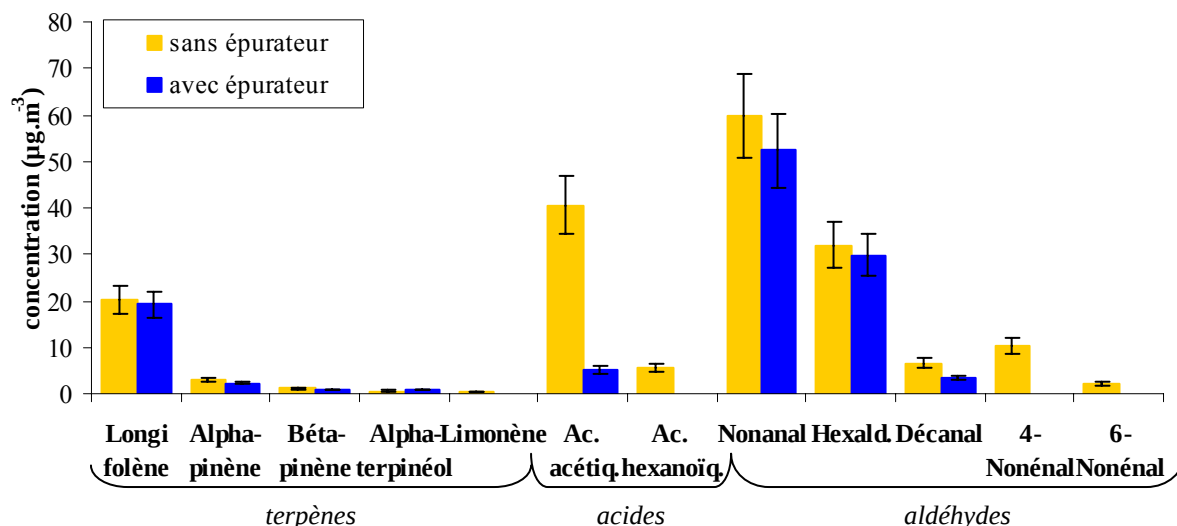


Figure II-13 : Mesure des COV et aldéhydes en présence d'ozone

Les terpènes et certains aldéhydes tels que le nonanal, l'hexanal et le décanal semblent peu influencés par l'utilisation de l'épurateur, malgré des concentrations légèrement inférieures. Par opposition, certains acides, comme l'acide hexanoïque, et d'autres aldéhydes tels que le 4 et le 6-nonénal, voient leurs concentrations diminuer notablement lorsque l'épurateur est utilisé.

Cet épurateur devait permettre de limiter les interférences dues à l'ozone lors de prélèvements sur Tenax TA, à savoir principalement l'apparition d'aldéhydes et notamment de nonanal et de décaneal. Or, les résultats obtenus montrent peu d'influence de cet épurateur sur les concentrations de ces composés et un impact non négligeable lors de prélèvement en absence d'ozone est observé. De plus, Morrison [1999] met en évidence une dépendance linéaire de la formation de ces composés avec le temps d'échantillonnage et la concentration d'ozone. Sachant que la concentration d'ozone réellement présente lors des prélèvements avec le lambris N n'est pas de $262 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mais de $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, les interférences sur le Tenax TA sont donc limitées. Compte tenu de tous ces éléments, il a été décidé de ne pas utiliser d'épurateur d'ozone lors des prélèvements sur Tenax TA.

2.2. Mesure des produits de réaction par GC/MS

L'ozonolyse des COV conduit, entre autre, à la formation de composés contenant des fonctions oxygénées (carbonylés, carboxyliques et hydroxylés) dont le caractère très polaire et multifonctions rend l'identification par les méthodes chromatographiques classiques difficile.

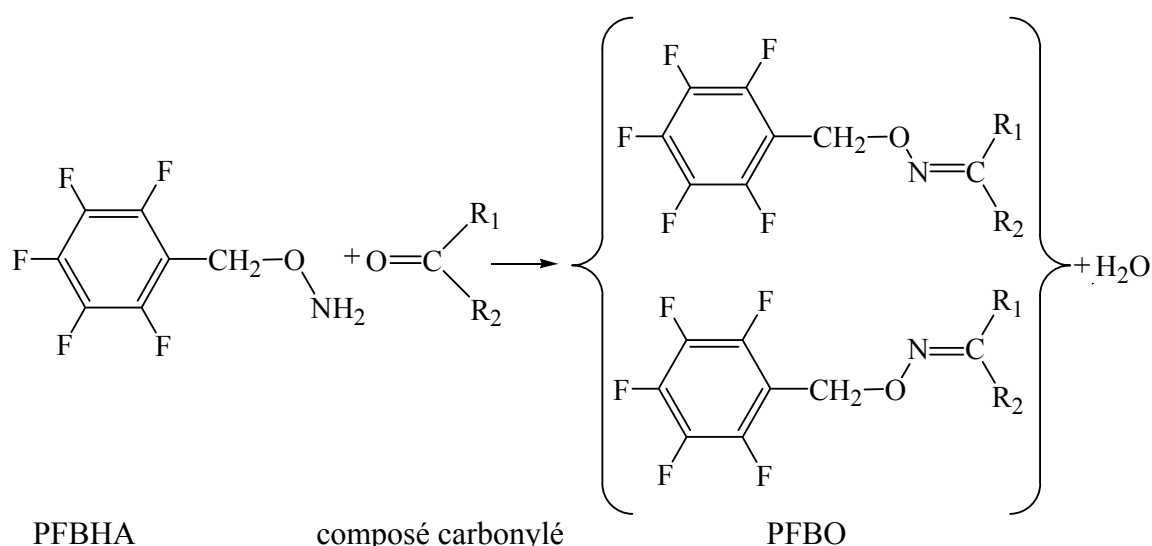
Depuis peu, une technique associant une méthode de dérivation et une analyse par spectrométrie de masse se développe pour détecter ces composés particuliers [Yu et Jeffries, 1995 ; Fick et al., 2003].

2.2.1. PRINCIPE DE MESURE

La mesure des produits de réaction d'ozonolyse a été réalisée grâce à une technique de double dérivation associant, d'une part, le O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine (PFBHA) et, d'autre part, le N,O-bis(triméthylsilyl)-trifluoroacétamide (BSTFA) suivie d'une analyse par chromatographie gazeuse.

2.2.1.a) Dérivation par le PFBHA

En présence de l'agent de dérivation aminé, le PFBHA, et d'un catalyseur acide, la fonction carbonylée des composés ($-\text{C}=\text{O}$) est convertie en une fonction oxime correspondante, la pentafluorobenzyl-oxime (PFBO), selon le mécanisme suivant :



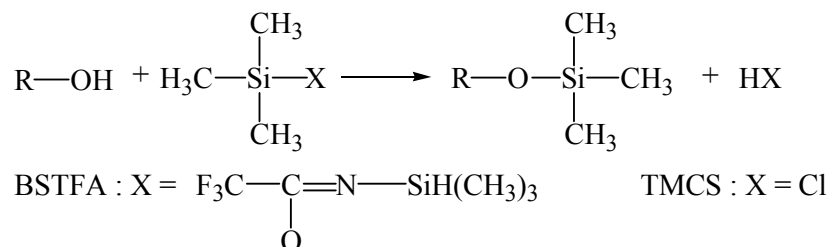
Les PFBO formées sont beaucoup moins polaires que les composés carbonylés et peuvent être extraites grâce un solvant organique tel que le dichlorométhane ou l'hexane afin d'être analysés par GC/MS.

Pour la plupart des composés carbonylés, exception faite des molécules symétriques comme les cétones et le formaldéhyde, deux isomères géométriques sont formés.

2.2.1.b) Dérivation par le BSTFA

Par réaction avec le BSTFA associé à un catalyseur, le triméthylchlorosilane (TMCS), les fonctions carboxyliques et hydroxylées sont triméthylsilylées : un hydrogène actif est substitué par un groupement triméthylsilyle (TMS). Les dérivés ainsi obtenus vont posséder des spectres de masse caractéristiques du groupement TMS greffé.

Le principe de la réaction est le suivant :



2.2.1.c) Dérivation par le PFBHA et le BSTFA

Le dérivé formé lors de ces processus de dérivation est en général plus volatil, moins polaire et thermiquement plus stable que le composé « parent » dont il est issu. La combinaison des deux techniques doit donc pouvoir permettre de mettre en évidence des composés issus des réactions d'ozonolyse et non détectés avec les techniques habituelles.

2.2.2. METHODE

L'air échantillonné est prélevé dans des barboteurs (Figure II-14) remplis de 10 mL d'une solution acidifiée de PFBHA à 2 mM. Afin d'obtenir des volumes de prélèvement suffisants, à savoir supérieurs à 6.10^5 L, la durée d'échantillonnage est comprise entre 18 et 24 heures pour des débits de 400 à 600 mL·min⁻¹. Les prélèvements sont réalisés dans de la glace afin de limiter l'évaporation de la solution. Les échantillons sont ensuite conservés à température ambiante et dans l'obscurité pendant 24 heures. La phase d'extraction est réalisée après ce temps de stockage par ajout dans l'échantillon, de nouveau acidifié, de 2 mL de dichlorométhane.



barboteur



bac à sable chauffant

Figure II-14 : Appareillages utilisés pour la technique de dérivation

Après séchage et filtration, l'échantillon est divisé en deux : une partie est directement injectée dans la chromatographe gazeux tandis que 50 µL d'une solution de BSTFA + 10% TMCS sont ajoutés dans la seconde partie de l'échantillon. Ce dernier, qui a donc subi une double dérivation, est injecté dans le chromatographe gazeux après 2 heures de stockage dans un bac à sable chauffant (Figure II-14) maintenu à 60°C.

2.2.3. ANALYSE PAR GC/MS

Les échantillons ont été injectés dans un chromatographe en phase gazeuse (HP 5890 série II) relié à un spectromètre de masse (HP 5971A) en mode impaction électronique. Les caractéristiques de ce GC/MS sont présentées dans le Tableau II-3.

Tableau II-4 : Caractéristiques de l'analyse des COV par GC/MS

Colonne	SGE BPX5 / 30 m / 0,25 mm / 0,25 μ m
Gaz vecteur	Helium N60 (1L.min ⁻¹)
Programmation de température	60°C (1min) $\rightarrow$ 100°C (5°C.min ⁻¹) $\rightarrow$ 250°C (10°C.min ⁻¹) $\rightarrow$ 250°C (12min)
Détecteur & Injecteur	Quadripôle – 280°C & Splitless – 250°C

L'identification des composés a été réalisée par analyse des spectres de masse des dérivés PFBHA – carbonyle – oximes formés. Les fragments caractéristiques des dérivés PFBHA et BSTFA sont présentés dans le Tableau II-5.

Tableau II-5 : Caractéristiques des fragments des dérivés PFBHA et BSTFA

PFBHA		BSTFA	
Ions	Fragments	Ions	Fragments
M + 181	$[M + C_6F_5CH_2]^{0+}$	M + 73	$[M + Si(CH_3)_3]^{0+}$
M – 181	$[M - C_6F_5CH_2]^{0+}$	M – 89	$[M - OSi(CH_3)_3]^{0+}$
M – 197	$[M - C_6F_5CH_2O]^{0+}$	M – 15	$[M - CH_3]^{0+}$

L'ion caractéristique du PFBHA – oxime présentant une abondance relativement importante est l'ion 181. Cet ion a été donc extrait des chromatogrammes totaux et les chromatogrammes spécifiques obtenus ont été interprétés. Une analyse détaillée des fragments d'ions présents dans chaque pic associée aux données de la littérature a permis une identification de certains composés carbonylés présents dans l'échantillon.

Pour cette technique de double dérivation, les auteurs ont parfois développé des protocoles de quantification par étalon interne [Yu et Jeffries, 1995 ; Spaulding et al., 2002]. Récemment, lors d'une étude concernant la réactivité de trois composés biotiques utilisant cette technique d'identification, les essais de calibration de l'acétone et du formaldéhyde sont restés infructueux [Klawatsch – Carrasco, 2005].

2.2.4. INTERFERENCES DUES A LA PRESENCE D'OZONE

L'influence de l'ozone sur les prélèvements de produits de réaction par la méthode de dérivation PFBHA – BSTFA n'a pas encore fait l'objet d'étude. De plus, les observations recueillies lors de l'utilisation d'un épurateur commercial pour les prélèvements sur tubes Tenax TA et sur cartouches DNPH, montrent un impact négatif non négligeable de l'épurateur sur les résultats. Les prélèvements sont donc réalisés sans épurateur d'ozone.

2.3. Mesure des aldéhydes par HPLC

2.3.1. PRINCIPE DE MESURE

La mesure des aldéhydes dans l'air intérieur ou dans l'air échantillonné, afin de doser les émissions provenant de matériaux en chambres d'essai, a été réalisée selon la norme NF ISO 16000-3 [AFNOR, 2002].

Les aldéhydes ont été prélevés sur des cartouches d'adsorption, présentées sur la Figure II-15, contenant du gel de silice et imprégnées du réactif DNPH (*Waters*).

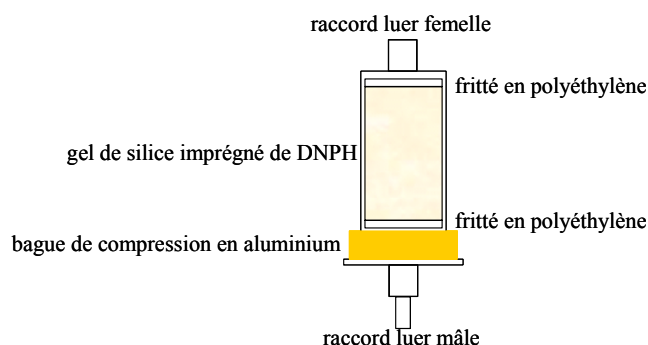
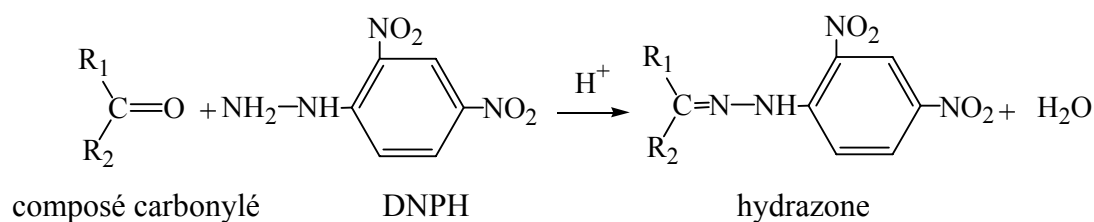


Figure II-15 : Cartouche d'adsorption pour la mesure des aldéhydes

La méthode utilisée est basée sur la dérivation des composés carbonylés par la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) suivie d'une séparation par chromatographie liquide haute performance (HPLC) et d'une détection par absorption dans l'UV [Kuwata et al., 1979 ; Fung et Grosjean, 1981]. En présence d'un acide, une réaction spécifique entre un composé carbonylé et le DNPH aboutit à la formation de 2,4-dinitrophénylhydrazones, composés stables pouvant être analysés par HPLC.

La détection UV permet ensuite d'identifier les aldéhydes et des cétones parents de ces hydrazones dans la mesure où chaque composé carbonylé réagit spécifiquement avec le DNPH, comme indiqué par la réaction suivante :



Des régulateurs de débit massique, ont assuré un débit de pompage constant de 1 L·min⁻¹ pendant 50 minutes, soit un volume total de prélèvement d'environ 50 L. Les cartouches d'adsorption, scellées hermétiquement, ont été conservées à 4°C jusqu'à leur analyse.

2.3.2. ANALYSE PAR HPLC

La cartouche de prélèvement est éluée par 5 mL d'acétonitrile avant d'être injectée dans un HPLC à détection UV (Alliance Waters). Les caractéristiques de cet appareil sont présentées dans le Tableau II-6.

Tableau II-6 : Caractéristiques de l'analyse des aldéhydes par HPLC

Colonne	C18 (Waters Novapack) : 60 Å / 4 µm / 3,9 x 150 mm
Température de colonne	35°C
Détecteur	UV (360 nm)
Débit d'élution	1,5 L·min ⁻¹
Volume d'injection	20 µL
Gradient ternaire d'élution	1 minute : 30% acétonitrile + 60% eau + 10% THF [□] 11 minutes : 60% acétonitrile + 40% eau + 0% THF [□] 16 minutes : 30% acétonitrile + 60% eau + 10% THF [□]

L'identification et la quantification ont été réalisées par étalonnage externe à l'aide d'un mélange étalon de 15 aldéhydes. Les temps de rétention, TR, de ces composés sont présentés dans le Tableau II-7.

Tableau II-7 : Aldéhydes et leur temps de rétention, identifiés par HPLC

Composé	TR	Composé	TR	Composé	TR
Formaldéhyde HCHO	2,97 min	Crotonaldéhyde CH ₃ CH=CHCHO	7,74 min	o-Tolualdéhyde CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	11,53 min
Acétaldéhyde CH ₃ CHO	4,10 min	Butyraldéhyde CH ₃ (CH ₂) ₂ CHO	8,80 min	m/p-Tolualdéhyde CH ₃ C ₆ H ₄ CHO	11,92 min
Acroléine CH ₂ =CHCHO	5,52 min	Benzaldéhyde C ₆ H ₅ CHO	9,86 min	Hexaldéhyde CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	14,12 min
Acétone CH ₃ COCH ₃	5,88 min	Isovaléraldéhyde (CH ₃) ₂ CHCH ₂ CHO	10,66 min	2,5-Diméthylbenzène CH ₃ C ₆ H ₄ CH ₃	14,43 min
Propionaldéhyde CH ₃ CH ₂ CHO	6,42 min	Valéraldéhyde CH ₃ (CH ₂) ₃ CHO	11,26 min		

Les concentrations obtenues ont été exprimées en µg·m⁻³ et le seuil d'identification a été fixé à 1 µg·m⁻³. Compte tenu des mesures réalisées lors d'essais interlaboratoires ou d'essais spécifiques de validation des méthodes normalisées, une incertitude de 15% a été retenue pour la validation des résultats lors de cette étude.

2.3.3. INTERFERENCES DUES A LA PRESENCE D'OZONE

L'ozone interfère de manière négative dans les prélèvements sur DNPH d'une part, par réaction dans la cartouche avec le DNPH en créant des produits de dégradation, et d'autre part, avec les hydrazones formées entraînant ainsi leur destruction et une sous-estimation des concentrations de composés [Sirju et Shepson, 1995].

2.3.3.a) Influence de l'ozone sur le DNPH

Afin d'étudier l'influence de l'ozone sur le DNPH, des essais spécifiques sont réalisés en absence et en présence de 262 µg·m⁻³ d'ozone dans le banc d'exposition contrôlée à l'ozone. Les résultats obtenus lors du prélèvement réalisé après 24 h sont présentés sur la Figure II-16.

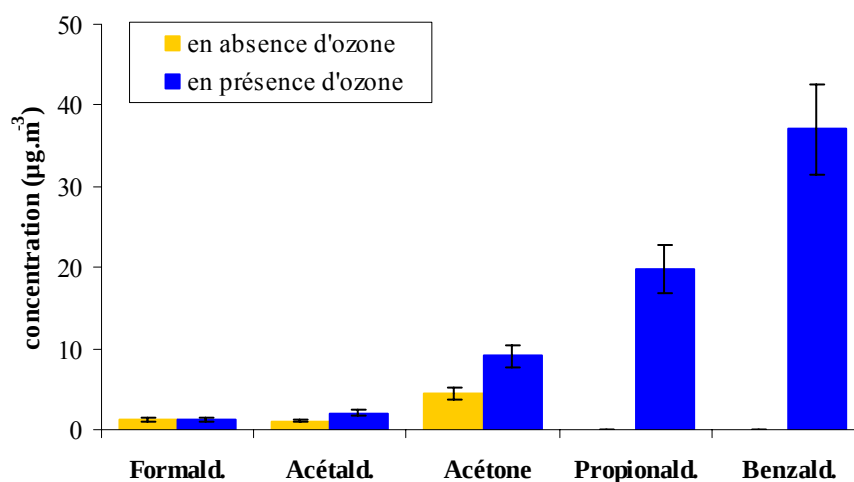


Figure II-16 : Mesure des aldéhydes par prélèvements sur DNPH

En présence d’ozone, des concentrations importantes de propionaldéhyde et de benzaldéhyde sont détectées tandis que l’acétone voit sa concentration doublée. Le propionaldéhyde et le benzaldéhyde apparaissent donc comme des produits de réaction de l’ozone sur le DNPH. Afin d’étudier l’influence de la concentration d’ozone sur l’apparition de ces aldéhydes, un essai regroupant différents niveaux de concentration d’ozone est réalisé, Figure II-17.

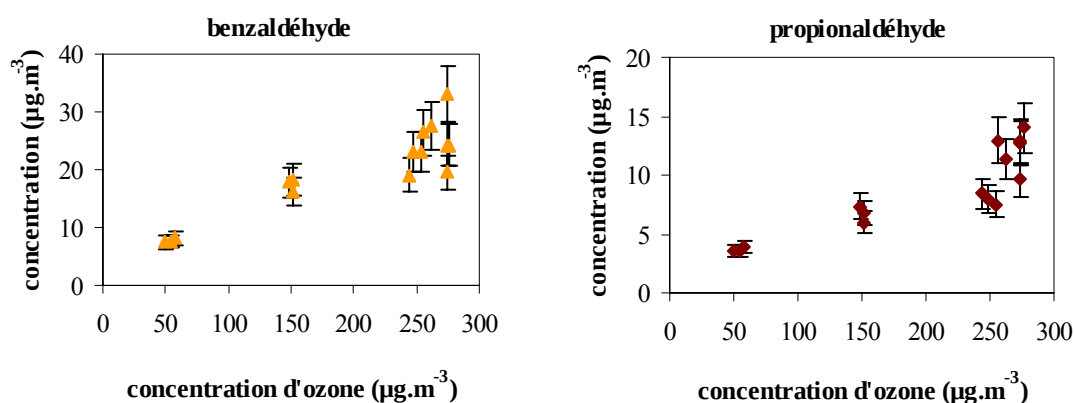


Figure II-17 : Influence de la concentration d’ozone sur l’apparition des aldéhydes

Une relation de proportionnalité est observée entre la concentration d’ozone et les concentrations de propionaldéhyde et de benzaldéhyde.

L’ozone peut également réagir avec les hydrazones formés entraînant une sous-estimation des concentrations en aldéhydes, et notamment en formaldéhyde et acétaldéhyde [Arnts et Tejada, 1989 ; Kleindienst et al., 1998 ; Ferrari, 1999].

La solution la plus directe pour résoudre le problème des interférences dues à l’ozone est d’en supprimer toute trace avant contact entre l’air échantillonné et la cartouche d’adsorption en plaçant un épurateur d’ozone commercial, précédemment décrit, en amont de la cartouche.

2.3.3.b) Influence de l’épurateur d’ozone sur le DNPH

Afin d’étudier l’influence de cet épurateur sur le DNPH, des prélèvements sont réalisés en absence et en présence de $262 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d’ozone dans le banc d’exposition, sans matériau. Les résultats obtenus après 24 h sont présentés sur la Figure II-18.

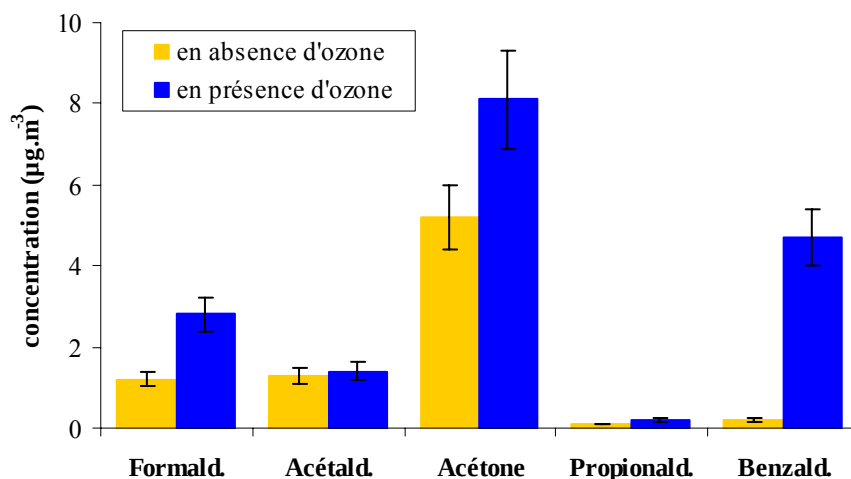


Figure II-18 : Mesure des aldéhydes avec utilisation d'un épurateur d'ozone

D'une manière générale, l'utilisation de l'épurateur fait apparaître un bruit de fond significatif ($\sim 10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sur les chromatogrammes et augmente le nombre de pics observés. L'apparition de propionaldéhyde précédemment observée ne se retrouve pas. En absence d'ozone, l'utilisation de l'épurateur entraîne l'apparition d'acétone et de formaldéhyde. En présence d'ozone, les aldéhydes sont détectés en concentrations nettement supérieures.

2.3.3.c) Influence de l'épurateur d'ozone sur les prélèvements en absence d'ozone

Afin de déterminer l'influence de l'épurateur d'ozone dans les conditions réelles d'utilisation du banc d'essai, un essai sur 72 heures est mené sur le lambris N en absence d'ozone. Des prélèvements sur cartouche DNPH avec ou sans utilisation de l'épurateur sont réalisés en simultanée toutes les 24 heures et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure II-19.

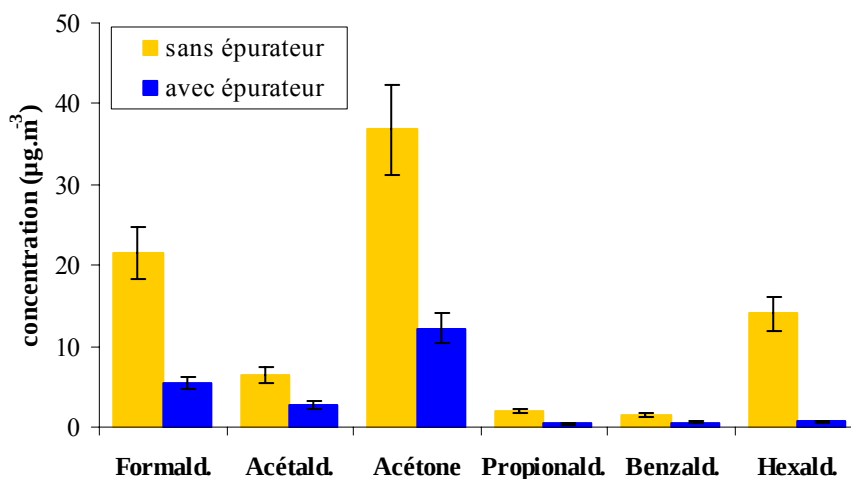


Figure II-19 : Mesure des aldéhydes en absence d'ozone après 24 heures

En absence d'ozone, les concentrations des aldéhydes détectés sont plus faibles lorsque l'épurateur est utilisé. Des écarts de concentrations très importants sont observés pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone et l'hexaldéhyde. L'épurateur d'ozone possède donc un impact non négligeable sur les concentrations d'aldéhydes mesurées lors de prélèvements en absence d'ozone.

2.3.3.d) Influence de l'épurateur d'ozone sur les prélèvements en présence d'ozone

Afin de déterminer l'influence de l'épurateur d'ozone dans les conditions réelles de prélèvements, un essai sur 72 h est mené sur le lambris N en présence de $262 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone. Des prélèvements sur cartouche DNPH avec ou sans utilisation de l'épurateur sont réalisés en simultanée toutes les 24 h. Les résultats obtenus après 24 h sont présentés sur la Figure II-19.

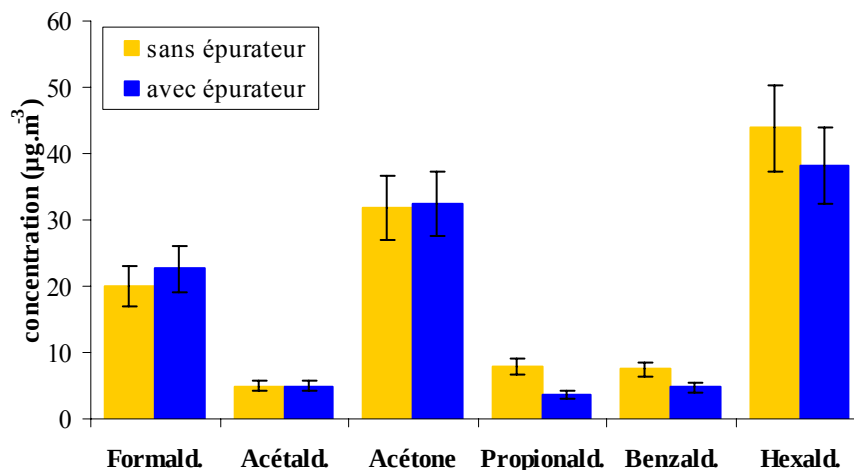


Figure II-20 : Mesure des aldéhydes en présence d'ozone

Le phénomène de perte d'aldéhydes observé en absence d'ozone est beaucoup moins marqué et peu de différences apparaissent pour les prélèvements réalisés avec et sans utilisation d'épurateur. L'absence d'épurateur lors de prélèvements en présence d'ozone n'entraîne pas de modifications remarquables des concentrations en aldéhydes.

L'utilisation de cet épurateur devait permettre de limiter les interférences dues à l'ozone lors de prélèvements sur cartouche DNPH, à savoir l'apparition d'acétone, de propionaldéhyde et de benzaldéhyde. Or, il apparaît que les résultats obtenus montrent peu d'influence de cet épurateur sur ces composés et un impact non négligeable lors de prélèvement en absence d'ozone est observé. De plus, une dépendance linéaire de la formation des composés résultant d'interférences avec la concentration d'ozone est montrée. Compte tenu du fait que la concentration d'ozone réellement présente lors des prélèvements avec le lambris N est égale à $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ après disparition de l'ozone sur la surface du matériau, les interférences sur le DNPH sont donc limitées. Compte tenu de tous ces éléments, il a été décidé de ne pas utiliser d'épurateur d'ozone avec les cartouches DNPH.

2.4. Mesure de l'ozone

2.4.1. PRINCIPE DE MESURE

La mesure de la concentration d'ozone a été assurée par un analyseur automatique (O₃41M, Environnement SA) présenté sur la Figure II-21.



Figure II-21 : Analyseur d'ozone

La méthode utilisée pour analyser l'ozone est conforme à la norme NF X 43-024 [AFNOR, 1986]. Le principe de fonctionnement repose sur l'absorption par l'ozone d'un rayonnement ultraviolet à la longueur d'onde 254 nm correspondant au maximum du spectre d'absorption de l'ozone. La Figure II-22 présente le schéma de principe de l'appareil utilisé.

L'échantillon d'air à analyser est prélevé en continu à l'aide d'une pompe et passe à travers un filtre à poussière en téflon. Cet air est ensuite dirigé vers la chambre optique de mesure, soit directement, soit au travers d'un filtre sélectif de l'ozone. La chambre optique est traversée par un rayonnement UV centré sur 254 nm et absorbé par les molécules d'ozone.

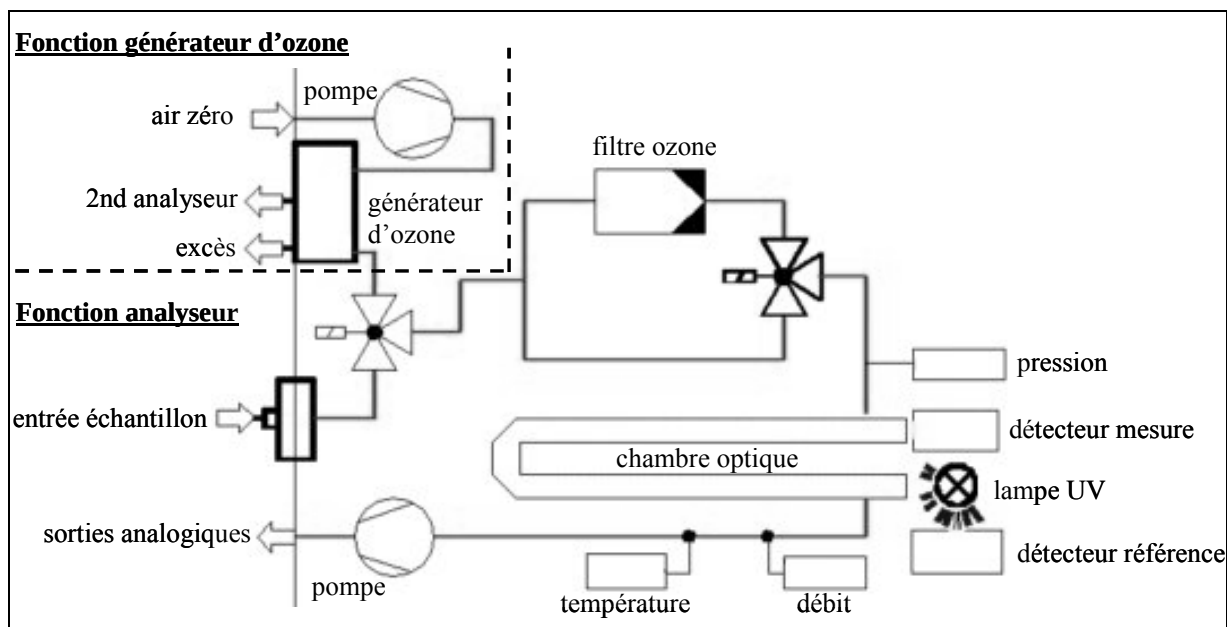


Figure II-22 : Schéma de principe de l'analyseur d'ozone

La mesure de la concentration d'ozone se fait par différence entre l'absorption UV de l'échantillon d'air entier et l'absorption UV de l'échantillon exempt d'ozone. Le contrôle du débit, les compensations automatiques en température et en pression ainsi que la compensation continue d'énergie UV sont assurés par un microprocesseur. Le calcul de la concentration d'ozone, représenté par l'équation ci-dessous, se fait grâce à la loi de Beer Lambert, appliquées aux conditions de mesure (température et pression).

$$[O_3] = \frac{10^6}{\alpha L} \cdot \left(\frac{i_0}{i} \right)_{p_0 T_0} \quad \text{II.2}$$

Le coefficient d'absorption de l'ozone, α , défini expérimentalement pour une pression P_0 de 101,3 KPa et une température T_0 de 0°C a pour valeur $308 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. La longueur du trajet optique, L , vaut 73,05 cm. L'intensité du rayonnement UV de l'échantillon exempt d'ozone est noté i_0 tandis que celle de l'échantillon total est noté i . La concentration d'ozone ainsi calculée $[O_3]$ est fournie en ppm. La limite de détection de l'appareil donné par le fournisseur est de 1 ppb. Dans la suite du document, l'intégralité des résultats est donnée en $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ selon l'équation de conversion ci-dessous.

$$C(\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}) = C(\text{ppb}) \cdot \frac{\text{Masse Molaire}(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}{\text{Volume Molaire}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})} \quad \text{II.3}$$

Afin de réaliser des mesures d'ozone en continu sur deux voies distinctes, un système de multiplexage constitué de deux voies de mesure et d'une voie de purge fonctionnant suivant un cycle imposé a été conçu (*Saphyr Electronic*).

2.4.2. ÉTALONNAGE

L'appareil nécessite une maintenance régulière indispensable à son bon fonctionnement. Un contrôle du zéro a permis de vérifier la propreté du filtre zéro et un point d'étalonnage est mesuré afin de vérifier la stabilité de la lampe interne donc de la mesure. Le point zéro est réalisé à partir d'air ambiant filtré par une cartouche de gel de silice et un filtre à charbon actif. Le contrôle de ce point d'étalonnage est réalisé à partir du générateur d'ozone interne de l'appareil et les mesures sont présentées sur la Figure II-23.

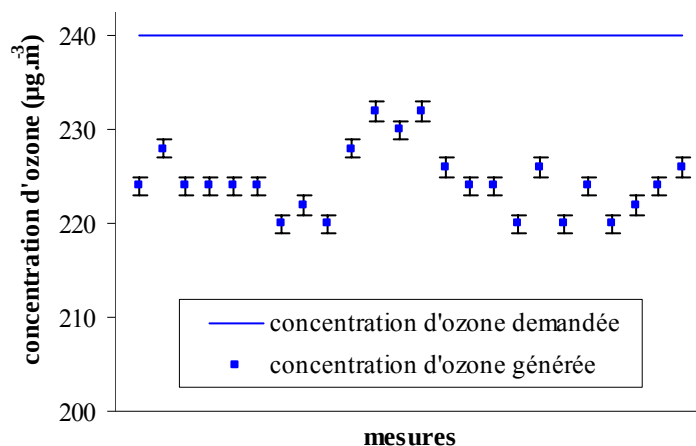


Figure II-23 : Contrôle de l'étalon interne de l'analyseur d'ozone

La valeur demandée diffère légèrement des valeurs réelles générées avec une perte de 6%. En effet, la génération d'ozone interne est réalisée à partir du lampe UV et le niveau d'ozone demandé correspond à la réponse de cette lampe à une intensité électrique. Chaque lampe étant particulière, un écart entre la valeur demandée et la valeur lue ne constitue donc pas un signe de défaillance du système mais témoigne des caractéristiques propres de la lampe. Une valeur moyenne de $224 \pm 8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ est obtenue pour les points de contrôle. La dérive varie entre $\pm 2\%$ avec une valeur moyenne de 0,2% sur l'ensemble des mesures. L'appareil présente donc une bonne stabilité dans le temps et sa mesure est considérée comme fiable.

2.5. Mesure des oxydes d'azote

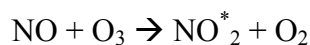
2.5.1. PRINCIPE DE MESURE

La mesure des concentrations d'oxydes d'azote (NOx) a été assurée par un analyseur automatique (AC32M, *Environnement SA*), Figure II-24, et conformément à la norme NF X 43-018 [AFNOR, 1983].

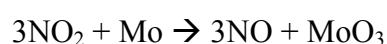


Figure II-24 : Analyseur d'oxydes d'azote

Le principe de mesure repose sur la réaction de chimiluminescence correspondant à l'oxydation du monoxyde d'azote par les molécules d'ozone. Les molécules de NO_2 excitées formées retournent ensuite à un état électronique fondamental en émettant un rayonnement lumineux. L'intensité du rayonnement lumineux de chimiluminescence est proportionnelle à la quantité de NO présente. Les deux réactions chimiques impliquées sont présentées ci-dessous :



Le schéma de principe de l'appareil est présenté sur la Figure II-25. Pour la mesure du NO, l'échantillon d'air est mélangé à un excès d'ozone dans une chambre de réaction. Le rayonnement émis mesuré par le photomultiplicateur est proportionnel à la quantité de NO présente dans l'échantillon. Pour la mesure du NO_2 , l'échantillon d'air est préalablement envoyé dans un four en molybdène chauffé à haute température où les oxydes d'azote sont réduits en NO selon la réaction suivante :



L'air, contenant alors uniquement du NO, est ensuite envoyé dans la chambre de réaction pour être également mélangé à un excès d'ozone. Le rayonnement émis est alors proportionnel à la quantité totale NO_x . La concentration de NO_2 est alors obtenue par différence.

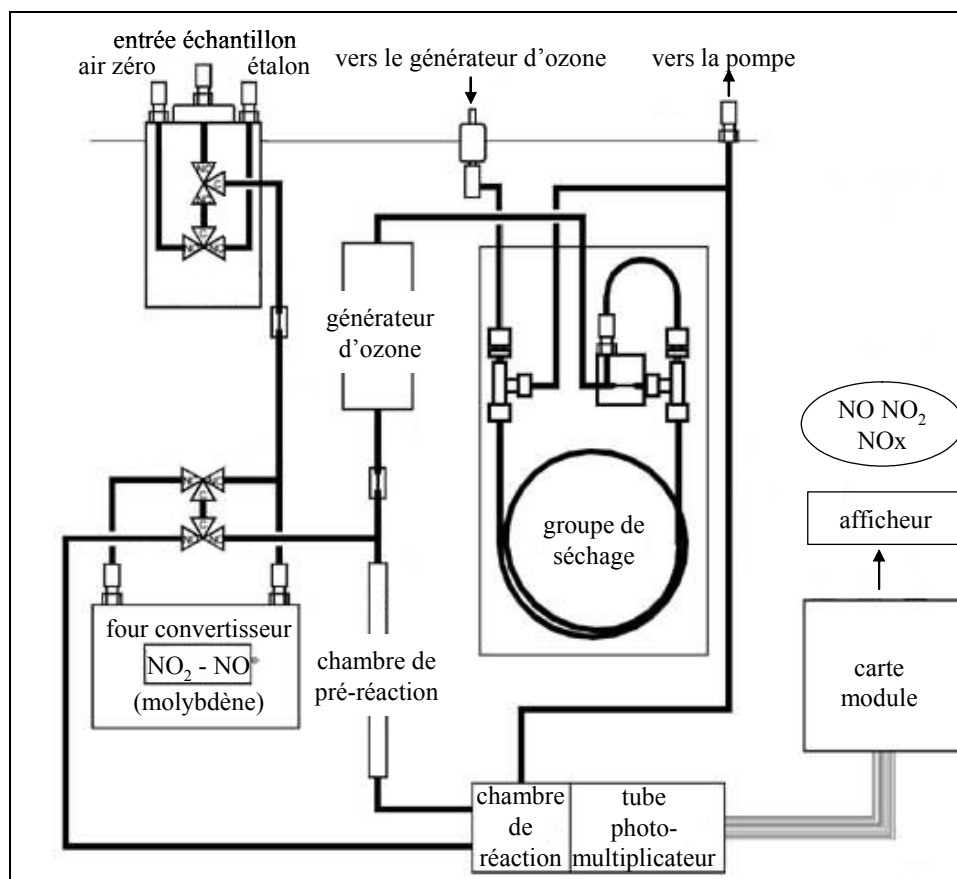


Figure II-25 : Schéma de principe de l'analyseur d'oxydes d'azote

Afin de réaliser des mesures des oxydes d'azote en continu sur deux voies distinctes, un système de multiplexage constitué de deux voies de mesure et d'une voie de purge fonctionnant suivant un cycle imposé a été conçu (*Saphyr Electronic*).

2.5.2. ÉTALONNAGE

Un contrôle du zéro réalisé à partir d'air ambiant filtré par une cartouche de silicagel et un filtre à charbon actif permet de vérifier la propreté du filtre zéro. Un point d'étalonnage choisi en fonction des seuils de recommandation et d'information est mesuré soit à l'aide des tube à diffusion, soit avec une bouteille faible concentration ou avec une bouteille forte concentration et un système de dilution.

3. Matériaux testés

3.1. Critères de choix

Un matériau a été sélectionné en fonction de plusieurs critères : existence ou non d'une littérature sur sa réactivité vis à vis de l'ozone, capacité à émettre des composés présentant une réaction avec l'ozone facilitée.

Les travaux de Morrison [1999] ont mis en évidence une grande réactivité de l'ozone sur les moquettes. D'autres études ont également mis en évidence cette réactivité de l'ozone vis à vis des moquettes mais également du plâtre [Weschler et al., 1992b ; Moriske et al., 1998]. C'est pourquoi cinq types de moquettes ainsi qu'un carreau de plâtre ont été intégrés au panel de matériaux testés.

Les matériaux de type « bois » se caractérisent par de fortes émissions de COV particuliers et caractéristiques, les terpènes [Yrieix et al., 2003]. Cette famille de composés est susceptible de réagir relativement rapidement avec l'ozone. Ainsi, trois types de lambris en pin brut ont été ajoutés au panel.

Enfin et afin d'obtenir un panel complet de matériaux couramment utilisés, les matériaux suivants ont été ajoutés : deux dalles de plafond, un linoléum, un sol PVC, deux papiers peints ainsi qu'une peinture glycérophthalique et un carreau de plâtre.

3.2. Matériaux sélectionnés

Les dalles de plafond sont principalement utilisées comme outil de décoration des plafonds ou d'isolant thermique. Les lambris en pin brut se définissent comme des revêtements muraux ou de plafond sous rampant, pouvant être clipser, agraffer ou coller. Le linoléum est un revêtement de sol à base d'huile de lin, de résines, de farines de liège, de bois, de minéraux et de pigments, malaxés intensivement pour obtenir une pâte enduite sur une toile de jute ensuite pressée. La moquette se définit selon la norme ISO/DP 2424 comme un revêtement de sol ayant une couche d'usage textile formée de fils ou de fibres fixés debout au soubassement. Elle est généralement composée de plusieurs couches : le velours ou la couche d'usage, le premier dossier, l'enduction et le deuxième dossier. Les moquettes se différencient par la nature chimique de ces couches et par leurs procédés de fabrication. Les papiers peints sont des revêtements muraux à surface plus ou moins plane. La peinture glycérophthalique est une peinture murale très communément utilisée et retrouvée. Le carreau de plâtre est un matériau destiné à la construction d'ouvrages intérieurs verticaux, de cloisons, de doublages ou de gaines. Le sol PVC est un revêtement vinylique de sol possédant trois couches : une couche de finition transparente et très mince, une couche de surface, et une couche PVC alvéolaire assurant la souplesse du revêtement.

Les éprouvettes d'essai ont été dimensionnées afin d'être disposées, horizontalement ou verticalement, au centre de la chambre d'essai d'émission. Leur largeur et leur longueur ont donc été limitées par le diamètre et la longueur de la chambre ainsi que par l'épaisseur du matériau. Les dimensions des éprouvettes variaient donc de 35 à 40 cm de longueur, et de 15 à 20 cm de largeur, selon le matériau considéré.

Pour les matériaux homogènes, les éprouvettes ont directement été réalisées à partir de découpe du matériau brut. Pour les matériaux dont les compositions diffèrent selon la face considérée, l'éprouvette a été constituée par deux découpes accolées envers contre envers et dont les bords sont recouverts d'un adhésif en Téflon PFA (*Cole Parmer*). Ainsi, seule la surface extérieure a été exposée, afin d'être en adéquation avec les conditions réelles d'usage des matériaux.

La peinture a été appliquée sur un support en polyester avec une épaisseur humide de 100 μm calculée d'après le pouvoir couvrant donné par le fabricant (0,5 L pour 6 m²), à l'aide d'un applicateur de peinture automatisé (*Erichsen*). Pour chaque éprouvette, 2 bandes de 10 cm de largeur ont été réalisées et accolées à l'aide de l'adhésif en Téflon PFA. Le temps de séchage de bandes de peinture a été de 96 heures, soit un temps supérieur à celui préconisé par le fabricant.

La Figure II-26 présente des éprouvettes de moquette envers textile et de peinture glycérophtalique prêtes à être mise en chambre d'essai.

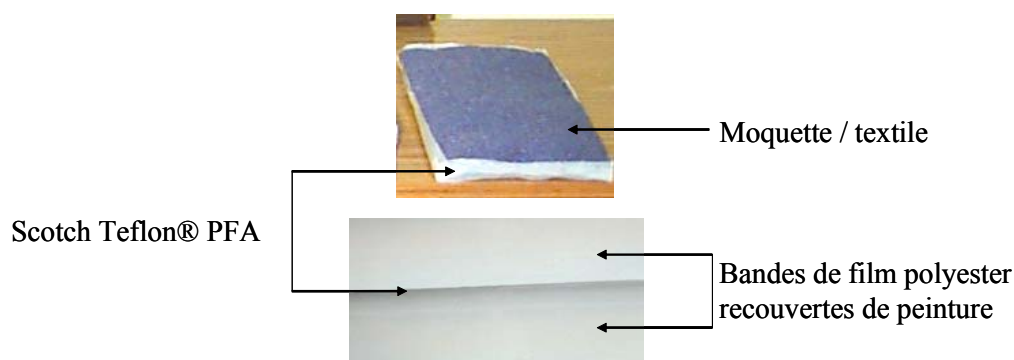


Figure II-26 : Éprouvettes de moquette envers textile et de peinture

Les seize matériaux retenus dans le cadre de cette étude sont les suivants :

- deux dalles de plafond,
- trois lambris brut,
- un linoléum,
- cinq moquettes,
- deux papiers peints,
- une peinture,
- un carreau de plâtre
- un sol PVC.

Les caractéristiques de tous ces matériaux sont regroupées dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Principales caractéristiques des matériaux testés

Matériau	Description	Aperçu
Dalle PS ₁ et PS ₂	Dalles de plafond en polystyrène provenant de deux lots différents. Plaques blanches monocouches de polystyrène expansé de 0,5 m*0,5 m*0,01 m.	
Lambris M	Lambris en pin brut avec nœuds. Différentes provenances et fabricants. Lames de 2 m*0,07 m*0,01 m.	
Lambris N		
Lambris R		
Linoléum	Linoléum bleu clair de 0,02 m d'épaisseur.	
Moquette / bitume	Moquette touffetée marron chiné avec envers bitume noir.	
Moquette / PVC	Moquette touffetée bleue avec envers PVC gris.	
Moquette / SBR ₁ et SBR ₂	Moquette tissée jaune pour SBR ₁ et jaune & grise pour SBR ₂ , avec envers constituée d'une mousse SBR (Styrene Butadiene Rubber) de couleur caramel.	
Moquette / textile	Moquette tissée bleue à motifs noirs avec envers textile bleu clair.	
Papier peint J	Revêtement mural vinylique à surface légèrement rugueuse présentant des motifs géométriques de couleur orange sur fond jaune.	
Papier peint L	Revêtement mural à surface plane présentant des motifs animaux sur fond blanc.	
Peinture	Laque glycérophthalique blanche et brillante (sur film polyester).	
Plâtre	Carreau de plâtre de 0,7 m d'épaisseur. Bloc monocouche massif.	
Sol PVC	Revêtement dont la couche de surface vinylique présente des motifs verts foncés sur fond vert clair.	

Chapitre III : Interactions entre l’ozone et les matériaux

1. Disparition de l’ozone sur les matériaux

La disparition d’ozone sur les matériaux a été évaluée grâce au banc d’exposition contrôlée à l’ozone au cours de 16 essais spécifiques. Les conditions expérimentales de ces essais, à savoir la température, l’humidité relative, le taux de renouvellement d’air et le rapport surface/volume de chaque matériau, sont regroupées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 : Conditions expérimentales – Etude de la disparition d’ozone sur les matériaux

Matériau	Température (°C)	Humidité Relative (%)	TRA (h ⁻¹)	(S/V) _{matériau} (m ² .m ⁻³)
Dalle PS ₁	23,5 ± 0,2	52,4 ± 0,7	12,4	10,1
Lambris M	23,8 ± 0,5	47,2 ± 0,5	12,7	10,1
Lambris N	23,0 ± 0,5	48,0 ± 0,5	12,0	10,1
Linoléum	23,8 ± 0,3	52,5 ± 0,6	12,4	9,4
Moquette / bitume	23,1 ± 0,2	52,0 ± 0,3	12,4	9,4
Moquette / PVC	23,9 ± 0,5	47,3 ± 0,5	12,7	9,4
Moquette / SBR ₁	22,9 ± 0,3	52,6 ± 0,2	12,4	9,4
Moquette / textile	23,8 ± 0,5	48,2 ± 0,5	12,7	9,4
Papier peint J	23,1 ± 0,3	51,5 ± 0,2	12,7	9,4
Papier peint L	23,3 ± 0,5	50,9 ± 0,4	12,4	9,4
Peinture	24,0 ± 0,2	52,5 ± 0,5	12,0	8,2
Plâtre	24,3 ± 0,5	48,1 ± 0,5	12,7	12,6
Sol PVC	22,9 ± 0,3	52,4 ± 0,2	12,4	9,4
Dalle PS ₂	22,8 ± 0,5	41,0 ± 0,5	10,6	14,5
Lambris R	23,0 ± 0,5	39,6 ± 0,5	10,6	14,5
Moquette / SBR ₂	22,6 ± 0,5	40,3 ± 0,5	10,6	14,1

Les treize matériaux, présentés dans la première partie du tableau, ont été testés dans la configuration n° 1 du banc d’exposition contrôlée à l’ozone tandis que les trois derniers matériaux ont testés dans la configuration n° 2.

Les différences d’humidité relative, de TRA et de rapport S/V observées entre les deux séries proviennent de la modifications de banc d’essai qui comporte deux chambres dans la configuration n° 2.

1.1. Caractérisation du dépôt d’ozone sur les matériaux

1.1.1. MESURE DE L’ABATTEMENT D’OZONE

La concentration d’ozone a été mesurée en continu avant et après introduction du matériau dans la chambre d’essai d’émission. La variation temporelle de la concentration d’ozone ainsi que l’abattement d’ozone résultant de la présence du matériau ont été calculés.

Le Tableau III-2 rassemble les résultats obtenus lors des seize essais réalisés, les matériaux étant classés par taux d'abattement croissants.

Tableau III-2 : Concentrations d'ozone mesurées lors de l'étude de la réactivité globale

Matériau	$[O_3]_{\text{nomat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$[O_3]_{\text{mat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$d([O_3]_{\text{mat}})/dt$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)	Abattement (%)
Peinture	248 ± 4	229 ± 2	2E-15	8
Dalle PS ₁	232 ± 2	187 ± 2	0,008	19
Dalle PS ₂	351 ± 4	269 ± 2	0,01	23
Linoléum	261 ± 4	201 ± 2	-0,002	23
Sol PVC	310 ± 2	185 ± 2	0,01	40
Moquette / SBR ₁	438 ± 6	211 ± 7	-0,8	52
Moquette / textile	212 ± 2	81 ± 2	0,01	62
Moquette / bitume	261 ± 4	84 ± 1	-0,001	68
Moquette / PVC	251 ± 5	79 ± 1	0,003	68
Lambris N	259 ± 3	81 ± 1	0,003	69
Papier peint J	232 ± 4	73 ± 3	-0,008	69
Papier peint L	245 ± 4	76 ± 1	-0,003	69
Plâtre	219 ± 2	61 ± 2	-0,0003	72
Moquette / SBR ₂	362 ± 1	93 ± 1	$-3\cdot 10^{-15}$	74
Lambris M	217 ± 2	47 ± 2	0,01	78
Lambris R	375 ± 4	43 ± 1	$-3\cdot 10^{-5}$	89

La concentration d'ozone sans matériau, $[O_3]_{\text{nomat}}$, correspond à la moyenne des mesures observées pendant 2 heures avant le début de l'essai (chambre d'essai vide), plus ou moins l'écart-type, tandis que la concentration d'ozone avec matériau, $[O_3]_{\text{mat}}$, correspond à la moyenne des mesures obtenues entre 30 heures et 40 heures après mise en chambre du matériau, plus ou moins l'écart-type. Durant cet intervalle, la variation de la concentration d'ozone avec matériau au cours du temps, $d([O_3]_{\text{mat}})/dt$, est presque nulle et l'état quasi-stationnaire peut donc être considéré comme atteint.

L'abattement d'ozone se définit comme la quantité d'ozone ayant disparu au contact du matériau :

$$\text{Abattement} = \left(1 - \frac{[O_3]_{\text{mat}}}{[O_3]_{\text{nomat}}} \right) \times 100 \quad \text{III.1}$$

avec $[O_3]_{\text{mat}}$ la concentration d'ozone en présence de matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et $[O_3]_{\text{nomat}}$ la concentration d'ozone en absence du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

La valeur la plus faible est obtenue pour la peinture avec une valeur inférieure à 8%. Les abattements mesurés pour les dalles polystyrène, le linoléum et le sol PVC présentent des valeurs allant de 19% à 40% tandis que les cinq moquettes testées ont des abattements compris entre 50% et 75%. Les abattements d'ozone mesurés sont de 69% pour les papiers peints et 72% pour le plâtre. Enfin, les trois lambris montrent des taux d'abattement de 69%, 78% et 89%, le lambris R présentant la valeur maximale d'abattement d'ozone mesurée lors de tous ces essais.

1.1.2. EVOLUTION DE L'ABATTEMENT D'OZONE

En considérant l'évolution de l'abattement d'ozone, deux groupes de matériaux peuvent être distingués, Figure III-1.

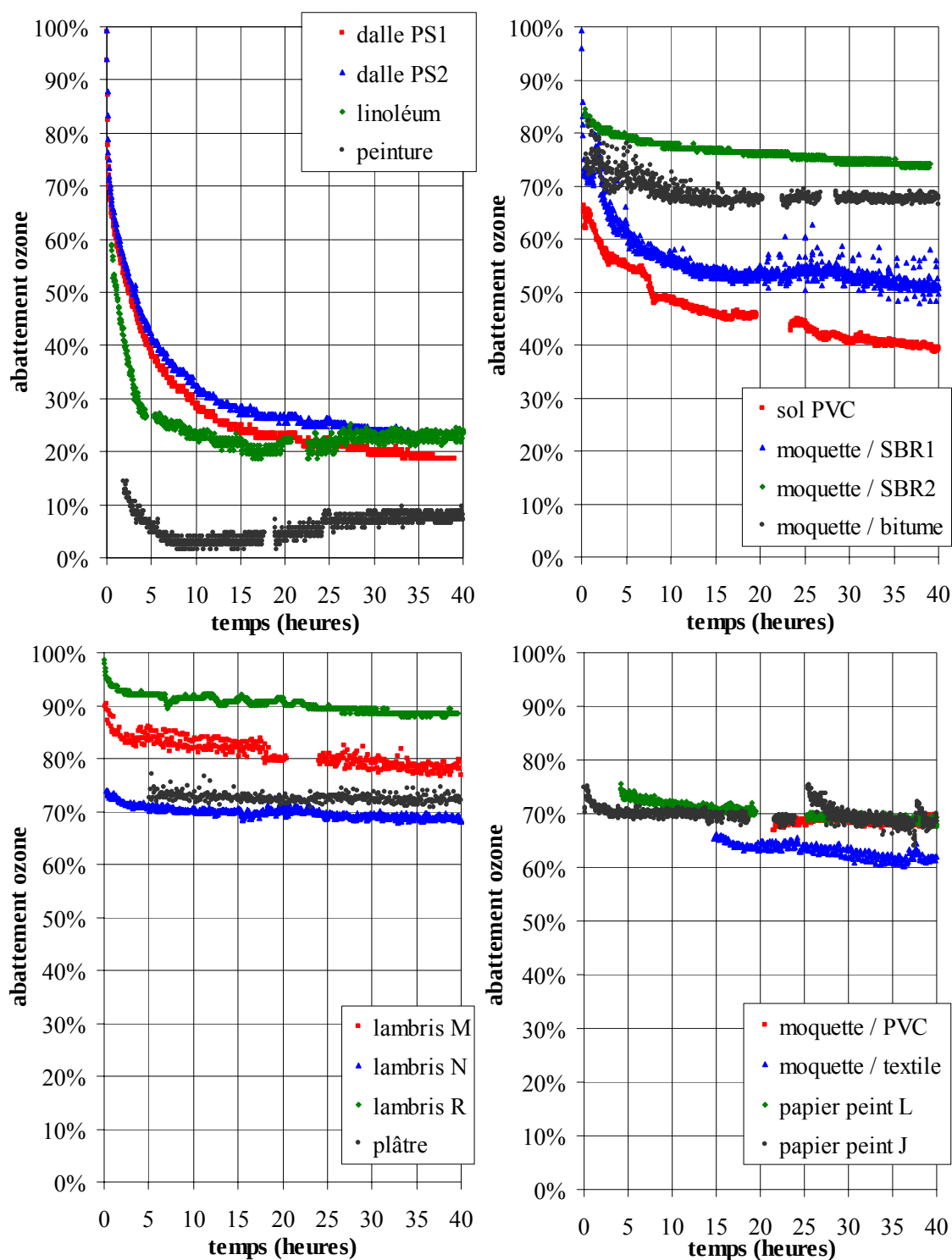


Figure III-1 : Evolution de l'abattement d'ozone pour chacun des matériaux testés

Pour le premier groupe, en haut de la Figure, l'abattement d'ozone est très important durant les premières heures d'exposition puis diminue pour tendre vers une valeur relativement stable à partir de 5 heures pour la peinture et les moquettes envers SBR₁ et bitume, et à partir de 20 heures pour les deux dalles en polystyrène et le linoléum. Une précision est à apporter sur la stabilité de cette valeur qui peut présenter certaines tendances particulières. Ainsi, pour les deux dalles polystyrène, le sol PVC, la moquette envers SBR₁ et de façon moins marquée la moquette envers SBR₂, l'abattement d'ozone continue de croître légèrement. Au contraire, pour le linoléum, la peinture et la moquette envers bitume la tendance est plutôt à une diminution de l'abattement.

Le second groupe de matériaux, en bas de la Figure, comprend les lambris, le plâtre, les moquettes envers PVC et textile ainsi que les papiers peints. Pour ces matériaux, l'abattement d'ozone atteint une valeur stable très rapidement, généralement en moins d'une heure. Toutefois, comme précédemment, des tendances apparaissent pour cette valeur. Ainsi, l'abattement d'ozone tend à décroître pour le lambris M et R et la moquette envers textile, tandis qu'une augmentation de l'abattement est observée pour la moquette envers PVC, notamment après 15 heures d'exposition à l'ozone.

Le premier groupe de matériaux va donc atteindre un état quasi-stationnaire plus tardivement que le second. Le calcul de la concentration moyenne d'ozone avec matériau est réalisé entre 30 heures et 40 heures, lorsque la variation de la concentration d'ozone en fonction du temps, $d[O_3]_{\text{mat}}/dt$, est minimale pour les deux groupes, soit un état quasi-stationnaire considéré comme atteint.

1.1.3. VITESSE DE DEPOT DE L'OZONE SUR LES MATERIAUX

A partir des mesures de concentrations d'ozone avant et après mise en chambre de chaque matériau, il est possible de calculer la vitesse de dépôt de l'ozone sur chaque matériau.

1.1.3.a) Premières hypothèses de calculs

La réaction de disparition de l'ozone à la surface des matériaux est considérée comme suivant un processus de premier ordre [Nazaroff et al., 1993 ; Cano-Ruiz et al., 1993]. Afin de calculer les vitesses de dépôt de l'ozone sur chacun des matériaux testés, plusieurs hypothèses de calcul ont été considérées. La première est l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire et permet d'exprimer l'abattement d'ozone selon l'équation III.2. Cette première hypothèse est vérifiée par le calcul de $d[O_3]_{\text{mat}}/dt$ pour tous les essais.

$$\frac{d[O_3]_{\text{mat}}}{dt} = \text{TRA} \cdot [O_3]_{\text{nomat}} + \Phi_{O_3}(t) - [O_3]_{\text{mat}} \cdot \left\{ \bar{v}_d \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat}} + \text{TRA} + \sum_i k_i [\chi_i] \right\} = 0 \quad \text{III.2}$$

avec $[O_3]_{\text{mat}}$ la concentration d'ozone après mise en chambre du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $[O_3]_{\text{nomat}}$ la concentration d'ozone avant mise en chambre du matériau ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), TRA le taux de renouvellement de l'air (h^{-1}), $\Phi_{O_3}(t)$ le flux d'émission d'ozone par les sources intérieures ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$), $\bar{v}_d$ la vitesse moyenne de dépôt de l'ozone sur le matériau ($\text{m}\cdot\text{h}^{-1}$), $(S/V)_{\text{mat}}$ le rapport surface/volume du matériau ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$), k_i la constante de réaction de second ordre de l'espèce χ_i avec l'ozone ($\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$), $[\chi_i]$ la concentration de l'espèce chimique χ_i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Une seconde hypothèse considère les émissions des sources intérieures d'ozone comme négligeables. Dans le banc d'exposition, la seule surface présente en dehors du matériau testé est le verre et l'inertie du système a été prouvée (Chapitre II). Il n'y a donc aucune source de production d'ozone en dehors du générateur utilisé.

L’expression de l’équation prend la forme III.3 et a pour solution l’équation III.4.

$$\frac{d[O_3]_{\text{mat}}}{dt} = \text{TRA} \cdot [O_3]_{\text{nomat}} - [O_3]_{\text{mat}} \cdot \left\{ \bar{v}_d \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat}} + \text{TRA} + \sum_i k_i [\chi_i] \right\} \quad \text{III.3}$$

$$\frac{[O_3]_{\text{mat}}}{[O_3]_{\text{nomat}}} = \frac{\text{TRA}}{\text{TRA} + \bar{v}_d \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat}} + \sum_i k_i [\chi_i]} \quad \text{III.4}$$

1.1.3.b) Contribution de la réactivité homogène

La réactivité en phase homogène est généralement considérée comme négligeable devant la réactivité en phase hétérogène. En effet, de par l’importance du rapport S/V du matériau et du TRA, la probabilité de réaction de l’ozone avec les surfaces est supposée majoritaire devant la probabilité des réactions d’ozonolyse en phase gazeuse. Ainsi, le terme puits d’ozone liée à la réactivité homogène généralement n’est pas pris en compte et $\bar{v}_d$ correspond à vitesse de dépôt apparente de l’ozone sur le matériau. L’expression de l’équation précédente devient :

$$\frac{[O_3]_{\text{mat}}}{[O_3]_{\text{nomat}}} = \frac{\text{TRA}}{\text{TRA} + \bar{v}_d \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat}}} \quad \text{III.5}$$

Dans le cas où les réactions de l’ozone en phase homogène avec certains COV émis par les matériaux ne seraient pas négligeables, cette hypothèse conduit à la surestimation de la vitesse de dépôt. En effet, dans le paragraphe suivant, il est montré que l’ozone peut réagir avec certains composés émis, notamment par la dalle PS₂ et le lambris R. Ces composés spécifiques sont présentés dans le Tableau III-3 ainsi que leur constante de réaction avec l’ozone.

Tableau III-3 : Principaux COV émis et leurs constantes de réaction avec l’ozone

Matériau	COV	$k_{\text{ozone}} (\mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1})$	Références
Dalle PS ₂	Styrène	$1,41 \cdot 10^{-4}$	Tuazon et al., 1993
Lambris R	Alpha-pinène	$7,03 \cdot 10^{-4}$	Atkinson, et al., 1990
	Béta-pinène	$1,24 \cdot 10^{-4}$	Atkinson, 1997
	d-Limonène	$1,74 \cdot 10^{-3}$	Atkinson, et al., 1990
	Longifolène	$8,54 \cdot 10^{-5}$	Atkinson, 1997
	Terpinolène	$1,57 \cdot 10^{-2}$	Atkinson, 1997

Pour ces matériaux, deux vitesses de dépôt sont donc calculées : d’une part, la vitesse de dépôt apparente, $\bar{v}_d$, pour laquelle les réactions en phase homogène sont négligées (équation III.4) et d’autre part, la vitesse de dépôt réelle, v_d , prenant en compte les réactions homogènes de l’ozone avec les principaux COV identifiés (III.3). La prise en compte de ces réactions d’ozonolyse est réalisée en utilisant les concentrations des 6 COV sélectionnés émis par l’échantillon de matériau non exposé et les constantes de réaction de ces COV avec l’ozone issus de la littérature (Tableau III-3). Il n’a pas été possible de déterminer les constantes de réactions de ces composés à partir des expériences d’exposition des émissions de COV issus des matériaux à l’ozone. En effet, un mélange de COV est émis par le matériau testé et leur contribution individuelle dans la disparition d’ozone en phase homogène ne peut être estimée.

Par analogie avec les résultats de la dalle PS₂ et du lambris R, il est également possible de réaliser les deux types de calcul pour la dalle PS₁ et le lambris N. En l’absence de mesures de COV, les vitesses de dépôt réelles de l’ozone sur le lambris M sont estimées à partir de la contribution de la réactivité homogène dans la disparition d’ozone observée pour le lambris R.

1.1.3.c) Vitesses de dépôt apparentes et réelles

La Figure III-2 présente les vitesses de dépôt apparentes calculées pour les seize matériaux testés, ainsi que les vitesses de dépôt réelles déterminées pour plusieurs d'entre eux (lambris en pin M, N, R et dalles PS₁ et PS₂).

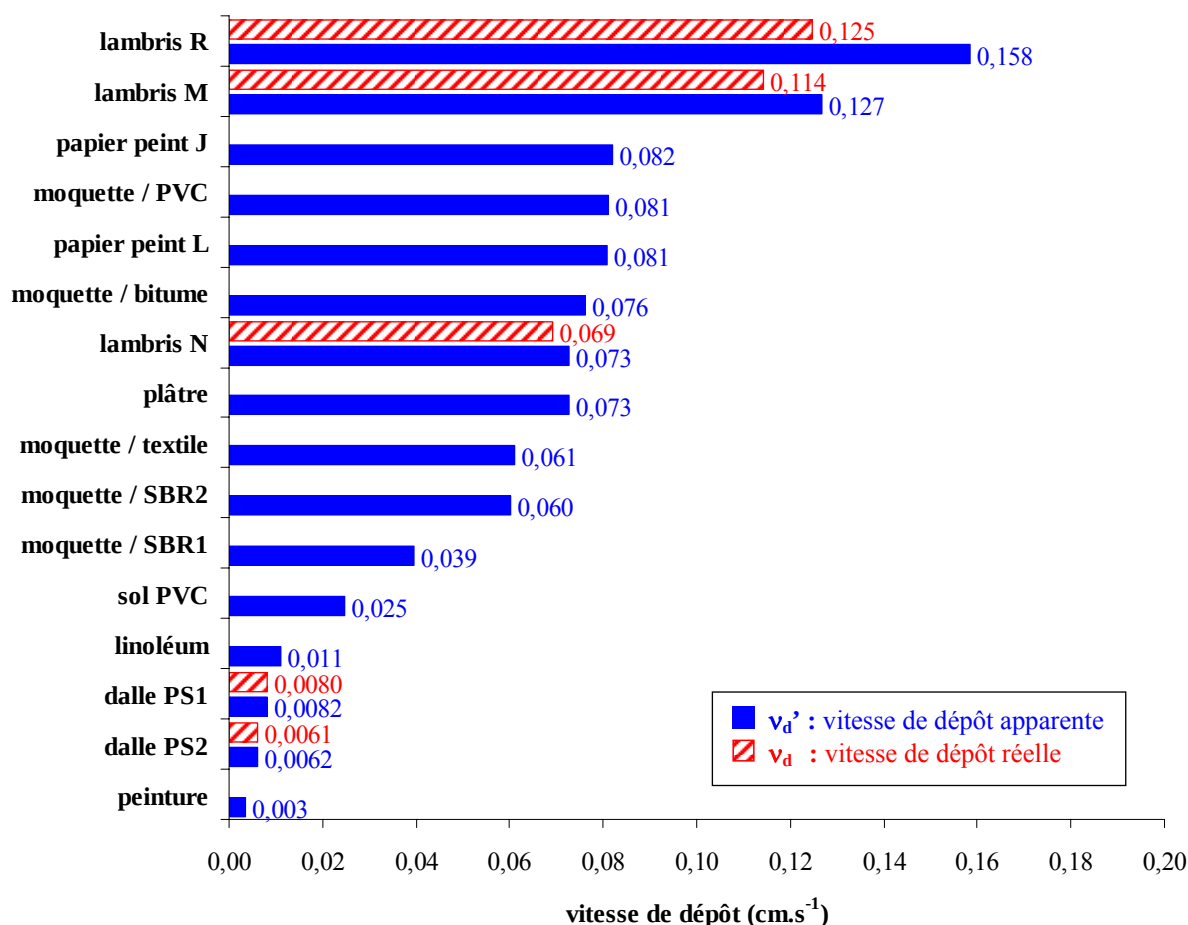


Figure III-2 : Vitesses de dépôt de l'ozone en $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour les seize matériaux testés

♦ *Comparaison des vitesses de dépôt apparentes des matériaux testés*

Les vitesses de dépôt apparentes calculées varient de $0,003 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,158 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et les matériaux peuvent être regroupés en fonction de la valeur de leurs vitesses de dépôt. Ainsi, la peinture glycérophthalique, les deux dalles polystyrène et le linoléum présentent des valeurs faibles et le sol PVC et la moquette envers SBR₁ des valeurs moyennes. Huit matériaux présentent des vitesses de dépôt fortes : la moquette envers SBR₂, la moquette envers textile, le plâtre, le lambris N, la moquette envers bitume, le papier peint L, la moquette envers PVC et le papier peint J. Enfin, des valeurs de vitesses très fortes sont obtenues pour les lambris M et R.

Le Tableau III-4 rassemble les différentes valeurs de vitesses de dépôt apparentes mesurées ainsi que des données issues d’autres études.

Tableau III-4 : Synthèse de quelques vitesses de dépôt apparentes ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)

Matériaux	Données expérimentales	Données bibliographiques				
		Hubbard et al., 2005	Grøntoft & Raychaudhuri, 2004	Klenø et al., 2001	Morrison & Nazaroff, 2000	Moriske et al., 1998
Dalles	0,006 – 0,008					
Lambris	0,07 – 0,16			0,007 ^[a]		
Linoléum	0,01	<0,003		0,004 – 0,007		
Moquettes	0,04 – 0,08	~0,01	0,073 – 0,081	0,032 – 0,07	0,04 – 0,17	
Papiers peints	0,08		0,068			
Peinture	0,003		0,086			
Plâtre	0,07	0,08 ^[a]	0,12 ^[a]	0,8 ^[b]		0,02 – 0,08
Sol PVC	0,02					
Verre	0 – 0,0003		0,00015			

^[a] Frêne brut ^[b] Plaque de plâtre cartonnée

Les moquettes disposent de plusieurs éléments de comparaison dans la littérature. L’ensemble des vitesses de dépôt apparentes mesurées par les différents auteurs pour ce matériau se répartissent entre $0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,17 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et, si les valeurs extrêmes sont isolées, la plupart des vitesses appartiennent à l’intervalle $0,03 – 0,08 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Dans le cadre de cette étude, les vitesses de dépôt apparentes de l’ozone sur les différentes moquettes testées sont comprises entre $0,04$ et $0,08 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, valeurs cohérentes avec la littérature.

En ce qui concerne le lambris en pin, il n’y a pas de vitesse de dépôt apparente disponible dans la littérature pour ce matériau et seule une valeur nettement inférieure ($0,007 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) a été mesurée sur un panneau de frêne brut [Klenø et al., 2001].

La vitesse de dépôt apparente de l’ozone sur le linoléum mesurée lors de l’étude en banc d’exposition contrôlée ($0,01 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) est légèrement supérieure aux valeurs de la littérature, comprises entre $0,004$ et $0,007 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Pour les deux types de papiers peints, les vitesses de dépôt apparentes mesurées sont relativement proches des mesures de Grøntoft & Raychaudhuri [2004] puisque les valeurs sont respectivement égales à $0,080 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,068 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

La peinture glycérophthalique blanche appliquée sur un film polyester, caractérisée par une vitesse de dépôt apparente de $0,003 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, présente une réaction vis-à-vis de l’ozone plus faible que les peintures testées par Grøntoft & Raychaudhuri [2004] dont la vitesse moyenne était égale à $0,086 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Néanmoins, il n’y a pas d’informations sur la nature précise des peintures et des supports utilisés lors de ces essais. Une peinture appliquée sur un support réel (plâtre, bois) présentera vraisemblablement une vitesse de dépôt supérieure.

Enfin, le carreau de plâtre dont la réaction vis-à-vis de l’ozone est relativement importante, présente une vitesse de dépôt de $0,07 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, semblable aux mesures de Hubbard et al. [2005], Grøntoft & Raychaudhuri [2004] et Moriske et al. [1998]. L’essai réalisé par Klenø et al. [2001] a été mené en cellule d’essai et a conduit à une vitesse de $0,8 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Néanmoins, il est nécessaire de tenir compte de la nature précise de l’échantillon testé puisque tous les essais de la littérature sont issus de mesures sur des plaques de plâtre généralement recouvertes d’un film carton, au contraire du carreau de plâtre testé ici qui est un bloc monocouche massif présentant une surface brute de plâtre.

Les vitesses de dépôt apparentes mesurées lors de cette étude sont donc en accord avec les données d’autres travaux notamment pour les moquettes, le linoléum et le papier peint. Pour certains matériaux comme la dalle de plafond, le sol PVC et le lambris en pin brut, des éléments de comparaison ne sont pas disponibles dans la littérature.

♦ Influence des réactions en phase homogène

Les vitesses de dépôt réelles calculées présentent une différence avec les vitesses de dépôt apparentes de 2% pour les dalles polystyrène, de 5% pour le lambris N, de 10% pour le lambris M et de 21% pour le lambris R. Cette différence correspond à la contribution de la réactivité en phase homogène pour chaque matériau. Les écarts les plus importants sont observés pour les lambris. D’après la littérature, les émissions de ce type de matériau sont constituées de nombreux COV susceptibles de réagir avec l’ozone, notamment les terpènes [Weschler, 2006]. Ainsi, il constitue le matériau présentant un puits d’ozone en phase homogène potentiellement le plus important.

1.2. Répétabilité de l’essai et influence des paramètres environnementaux

Après une comparaison des résultats de six essais identiques permettant de discuter la répétabilité de l’essai, l’influence de plusieurs paramètres environnementaux sur le dépôt d’ozone a été étudié grâce à des essais spécifiques sur le lambris R exposé à l’ozone pendant 6 h. Le lambris a été choisi pour ces essais de par l’importante vitesse de dépôt de l’ozone à sa surface précédemment mesurée.

L’impact de la quantité d’ozone générée, du type d’exposition à l’ozone (continue et discontinue) et de l’humidité ont été étudiés. Pour chaque essai, les vitesses de dépôt apparente et réelle ont été calculées selon les équations III-3 et III-4.

1.2.1. REPETABILITE DE L’ESSAI

Afin d’étudier la répétabilité, six essais identiques ont été réalisés sur le lambris R dans la configuration n° 2 du banc d’exposition contrôlée. Pour tous les essais, les paramètres environnementaux ont été maintenus constants avec une humidité relative égale à $38,0 \pm 0,5\%$ et une température de $22,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$.

1.2.1.a) Mesure de l’abattement d’ozone et calcul des vitesses de dépôt

Le Tableau III-5 rassemble les concentrations d’ozone mesurées lors des six essais de répétabilité ainsi que les abattements d’ozone et les vitesses de dépôt apparentes et réelles calculés.

Tableau III-5 : Concentrations d’ozone mesurées lors de la validation du banc d’essai

	TRA (h ⁻¹)	[O ₃] _{nomat} (μg·m ⁻³)	[O ₃] _{mat} (μg·m ⁻³)	d([O ₃] _{mat})/dt (μg·m ⁻³ ·min ⁻¹)	Abattement (%)	v _d ^a (cm·s ⁻¹)	v _d (cm·s ⁻¹)
Essai n° 1	12,3	339 ± 5	40 ± 1	2E-16	88,2	0,175	0,158
Essai n° 2	12,6	317 ± 4	31 ± 3	0,040	90,2	0,223	0,184
Essai n° 3	12,5	328 ± 2	43 ± 4	-0,026	86,9	0,159	0,143
Essai n° 4	12,5	336 ± 2	41 ± 2	0,013	87,8	0,169	0,162
Essai n° 5	12,1	339 ± 1	50 ± 1	0,013	85,2	0,139	0,114
Essai n° 6	12,2	318 ± 1	41 ± 4	0,068	87,1	0,160	0,089
Moyenne	12,4	329 ± 3	41 ± 3	0,018	87,6 ± 1,7	0,171 ± 0,028	0,142 ± 0,035

La concentration d'ozone sans matériau, $[O_3]_{\text{nomat}}$, correspond à la moyenne des mesures observées pendant 2 heures avant le début de l'essai, plus ou moins l'écart-type, tandis que la concentration d'ozone avec matériau, $[O_3]_{\text{mat}}$, correspond à la moyenne des mesures obtenues entre 2 heures et 5 heures après le début de l'exposition à l'ozone, plus ou moins l'écart-type. Durant cette période, les variations des concentrations d'ozone avec matériau au cours du temps sont presque nulles et l'état quasi-stationnaire peut-être considéré comme atteint.

Lors des six essais réalisés, les abattements d'ozone mesurés varient de 85,2% (essai n° 5) à 90,2% (essai n° 2). En considérant l'ensemble des six essais, l'abattement moyen obtenu est égal à $87,6 \pm 1,7\%$ avec une incertitude calculée d'après le test de Student (intervalle de confiance de 95%) représentant 2% de la valeur moyenne. L'essai apparaît donc répétable et en tenant compte de ce résultat et de la stabilité du générateur précédemment étudiée (Chapitre II), sera considéré comme significatif tout abattement d'ozone supérieur ou égal à 2%, pour un niveau d'ozone généré supérieur à $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En ce qui concerne les vitesses de dépôt apparentes calculées, l'intervalle des mesures s'étend de $0,139 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (essai n° 5) à $0,223 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (essai n° 2) pour une vitesse de dépôt apparente moyenne égale à $0,171 \pm 0,030 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Pour le calcul des vitesses de dépôt réelles incluant le puits homogène, les mesures sont comprises entre $0,114 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (essai n° 5) et $0,184 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ (essai n° 2) pour une valeur moyenne de $0,142 \pm 0,036 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. La variabilité des mesures de vitesses de dépôt réelles (~25%) est supérieure à celle des vitesses de dépôt apparentes (~15%). Cette différence peut s'expliquer par les différents niveaux de concentrations de terpènes émis par l'échantillon différent lors des six essais.

1.2.1.b) Evolution de l'abattement d'ozone

Les concentrations d'ozone ont été mesurées en continu avant et après la mise en chambre du lambris R. L'abattement d'ozone a été calculé et la Figure III-3 rassemble les résultats obtenus lors des six essais de répétabilité.

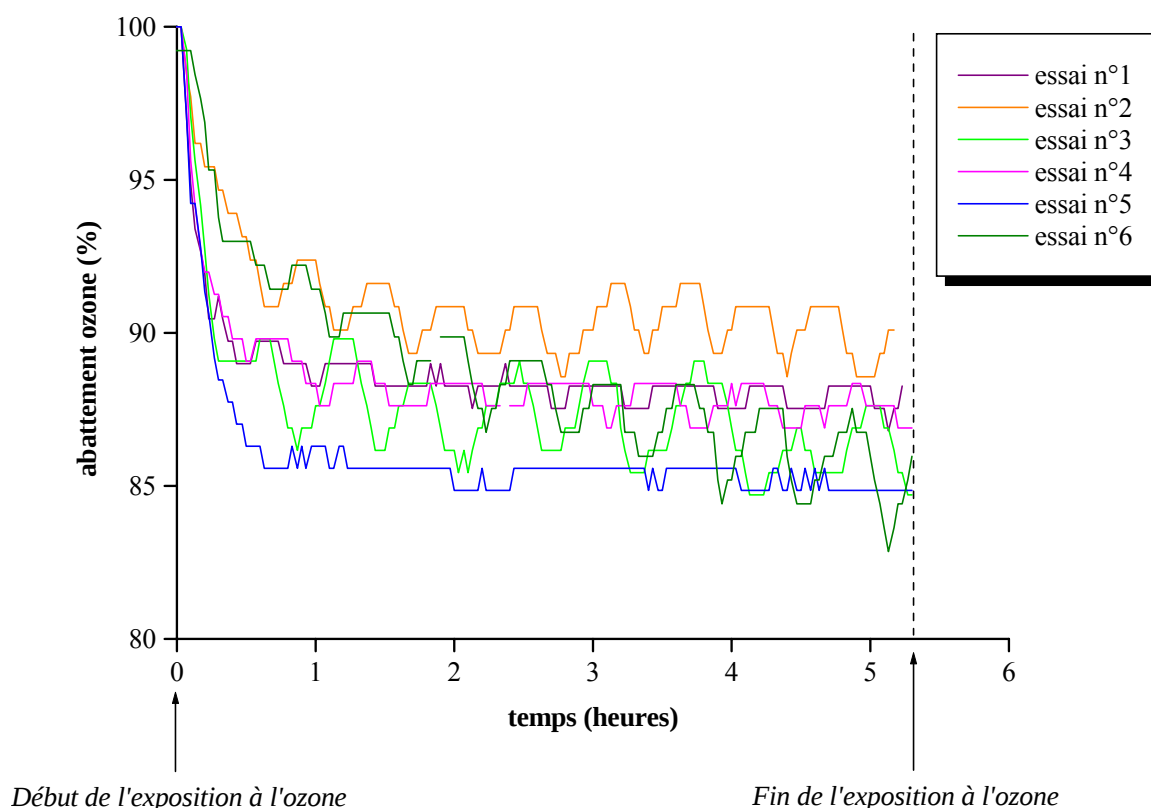


Figure III-3 : Concentrations d'ozone en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ mesurées lors des six essais de répétabilité

Durant la première heure des essais, la concentration d'ozone mesurée en présence du lambris R augmente rapidement. Les profils de concentrations d'ozone observés ensuite font apparaître une évolution en créneaux autour d'une valeur constante de concentration d'ozone. La concentration d'ozone mesurée avec le lambris R présente donc une valeur stable 1 heure après le début de l'essai et les profils de concentrations d'ozone obtenus sont semblables pour les six essais réalisés sur le lambris R.

1.2.2. CONCENTRATION D'OZONE GÉNÉRÉE

Afin d'étudier l'influence de la concentration d'ozone générée sur le dépôt d'ozone par le lambris R, douze essais ont été réalisés à une température de $22,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et à une humidité relative de $40 \pm 1\%$. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau III-6.

Trois niveaux d'ozone ont été utilisés : un niveau bas ozone égal à $66 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, un niveau moyen ozone égal à $184 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, testé chacun lors de trois essais et un niveau fort ozone égal à $329 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ testé lors de six essais.

Le niveau ozone faible a été choisi d'après le niveau moyen annuel d'ozone ($50 - 70 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) pour la région parisienne, située en plaine et qui bénéficie la majeure partie du temps d'un climat océanique perturbé [AIRPARIF, 2006]. Les niveaux moyen et fort ont été choisis de manière à refléter le seuil d'information du public ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et le second seuil d'alerte ($300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Tableau III-6 : Conditions expérimentales – Influence de la concentration d'ozone

Ozone	N°	$[\text{O}_3]_{\text{nomat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$[\text{O}_3]_{\text{mat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$d([\text{O}_3]_{\text{mat}})/dt$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)	Température ($^\circ\text{C}$)	Humidité Relative (%)
Niveau faible	1	60 ± 1	2 ± 1	$-3\cdot 10^{-16}$	$22,7 \pm 0,3$	$42,2 \pm 1,0$
	2	67 ± 1	3 ± 2	-0,013	$22,7 \pm 0,3$	$38,4 \pm 0,8$
	3	70 ± 1	2 ± 1	0,013	$22,7 \pm 0,3$	$42,5 \pm 1,7$
Niveau moyen	1	181 ± 1	20 ± 1	0,013	$22,5 \pm 0,2$	$40,6 \pm 0,8$
	2	184 ± 4	12 ± 2	0,013	$22,8 \pm 0,2$	$41,4 \pm 1,0$
	3	187 ± 1	19 ± 1	0,024	$22,6 \pm 0,2$	$41,4 \pm 0,7$
Niveau fort	1	317 ± 4	31 ± 3	0,040	$22,2 \pm 0,3$	$37,6 \pm 0,6$
	2	318 ± 1	41 ± 4	0,068	$23,0 \pm 0,3$	$38,7 \pm 0,7$
	3	328 ± 2	43 ± 4	-0,026	$22,3 \pm 0,3$	$37,6 \pm 0,9$
	4	336 ± 2	41 ± 3	0,013	$22,6 \pm 0,2$	$38,1 \pm 0,5$
	5	339 ± 1	50 ± 1	0,013	$22,4 \pm 0,2$	$38,2 \pm 0,6$
	6	339 ± 5	41 ± 1	0	$23,2 \pm 0,3$	$37,3 \pm 0,6$

Les variations des concentrations d'ozone en fonction du temps font apparaître des valeurs presque nulles et l'état quasi-stationnaire est donc considéré comme atteint.

Pour chaque essai, les vitesses de dépôt de l'ozone ont été calculées et les résultats sont présentés sur la Figure III-2. Pour chaque niveau d'ozone généré, la moyenne des vitesses de dépôt de tous les essais a été calculée ainsi que son incertitude à 95% (Student).

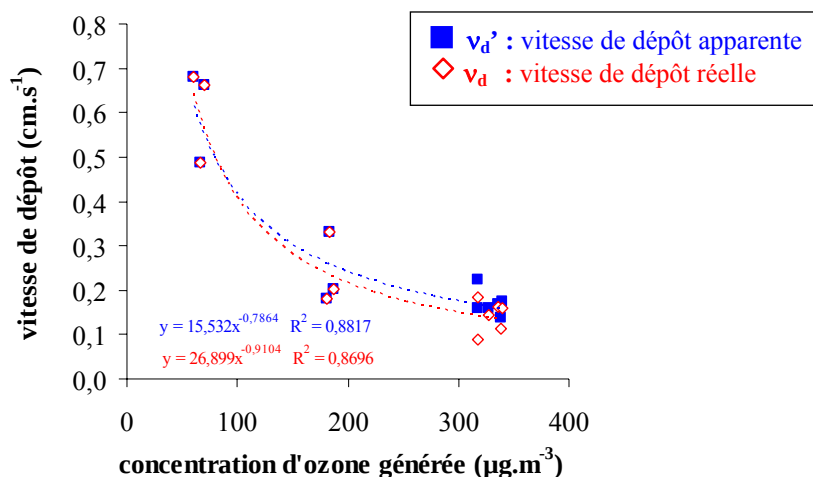


Figure III-4 : Influence de la concentration d'ozone générée sur la vitesse de dépôt de l'ozone sur le lambris R

Les vitesses de dépôt moyennes apparentes sont égales à $0,610 \pm 0,264 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau faible ozone, à $0,237 \pm 0,203 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau moyen ozone et à $0,171 \pm 0,030 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau fort ozone. Une diminution de la vitesse de dépôt apparente en fonction de l'augmentation de la concentration d'ozone générée dans le banc d'exposition contrôlée est observée. Ainsi, plus le niveau d'ozone auquel est exposé le matériau est important, plus la vitesse de dépôt est faible.

Les vitesses de dépôt moyennes réelles calculées sont égales à $0,553 \pm 0,157 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau faible, à $0,203 \pm 0,150 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau moyen et à $0,142 \pm 0,033 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau fort. La prise en compte du puits homogène entraîne des modifications de vitesses de dépôt plus marquées avec les fortes concentrations d'ozone. Les contributions relatives de la phase homogène sont respectivement de 9%, 14% et 17% pour les trois niveaux de concentrations d'ozone croissants testés. Ainsi, plus la concentration d'ozone présente est grande, plus la part de la réactivité homogène est importante.

1.2.3. TYPE D'EXPOSITION A L'OZONE

1.2.3.a) Métrologie

Afin d'étudier l'influence du type d'exposition à l'ozone sur la vitesse de dépôt, un essai est mené sur le lambris R. Un échantillon du matériau est soumis au cycle suivant : pendant 2 heures le matériau est exposé à environ $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone puis l'exposition est stoppée durant 2 heures avant de reprendre à nouveau pour une période de 2 heures avec un niveau d'ozone identique. Ce cycle d'exposition – non exposition est répété lors de quatre journées consécutives, sur un même échantillon. Le Tableau III-7 rassemble les concentrations d'ozone mesurées lors de ces essais ainsi que les abattements d'ozone calculés.

Considérant une exposition réelle à l'ozone déterminée par l'apparition de pics d'ozone dont les concentrations maximales sont supérieures à $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pendant une heure, un cycle de deux heures d'exposition à $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ a été choisi. Ainsi, au cours d'une seule journée d'essai, deux cycles successifs pouvaient être réalisés.

Tableau III-7 : Concentrations d'ozone mesurées – Influence du type d'exposition.

Journée	Temps d'exposition	$[O_3]_{\text{nomat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$[O_3]_{\text{mat}}$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	$d([O_3]_{\text{mat}})/dt$ ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$)	Abattement (%)
n° 1	2 h-4 h	297 ± 10	22 ± 4	0,09	92,7
	6 h-8 h	297 ± 10	34 ± 1	0,0003	88,4
n° 2	2 h-4 h	297 ± 10	36 ± 1	0,02	87,8
	6 h-8 h	297 ± 10	41 ± 1	-0,02	86,1
n° 3	2 h-4 h	297 ± 10	41 ± 1	0,06	86,3
	6 h-8 h	297 ± 10	43 ± 1	0,0001	85,5
n° 4	2 h-4 h	297 ± 10	40 ± 2	0,06	86,6
	6 h-8 h	297 ± 10	43 ± 1	0,03	85,4

1.2.3.b) Évolution du dépôt d'ozone

La Figure III-5 présente les concentrations d'ozone et les vitesses de dépôt apparentes et réelles calculées pour chaque période d'exposition discontinue à l'ozone. Les cycles d'exposition sont représentés en rouge et les concentrations d'ozone mesurées en bleu.

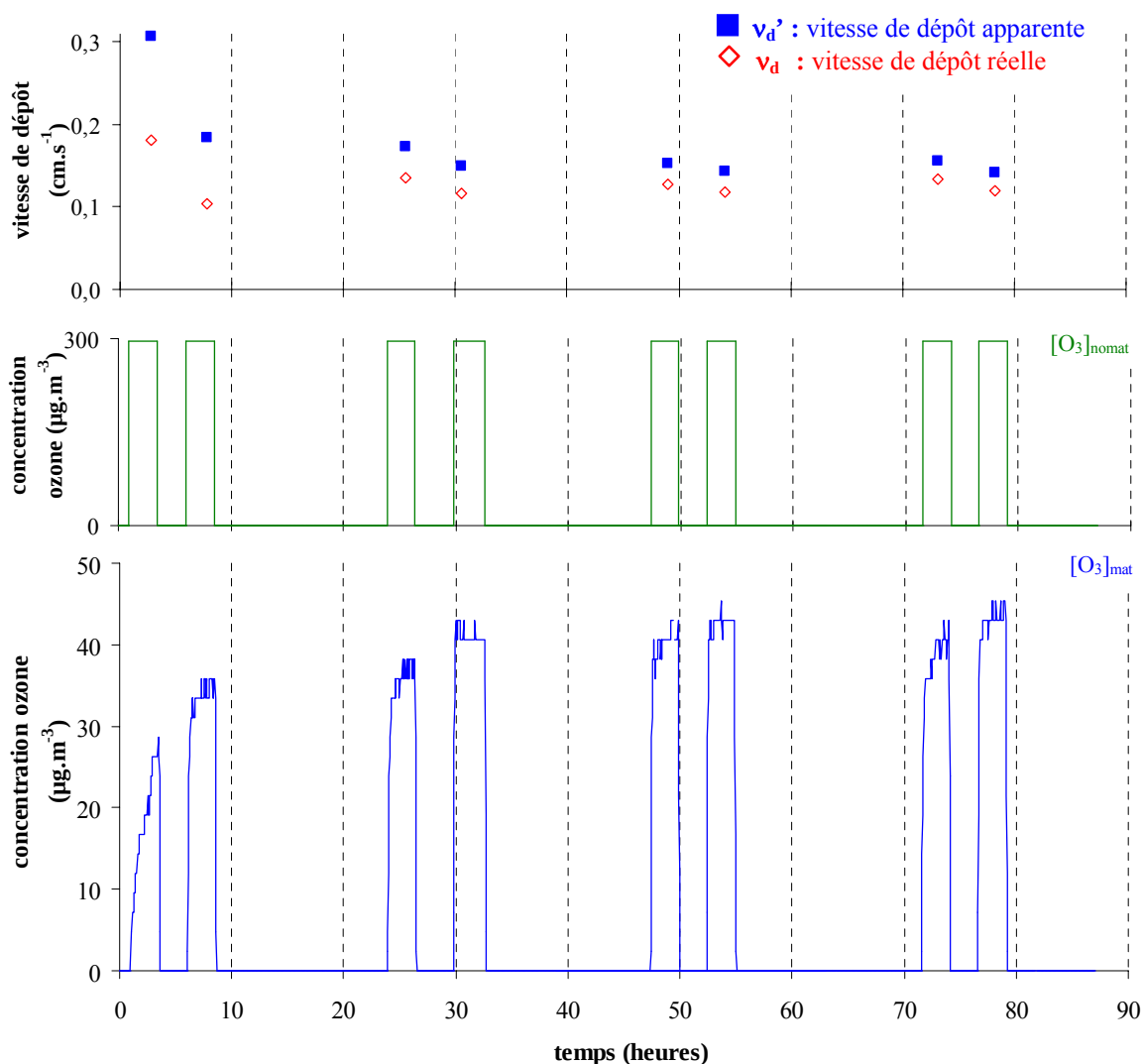


Figure III-5 : Concentrations d'ozone et des vitesses de dépôt en fonction de l'exposition

Pour chaque cycle d'exposition du lambris R à $300 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'ozone, la concentration d'ozone mesurée en sortie du banc d'essai est inférieure à $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, témoignant ainsi d'un abattement d'ozone significatif par le matériau. En dehors des cycles d'exposition à l'ozone, il est important de remarquer qu'aucune trace d'ozone n'est détectée. Le processus responsable de la disparition d'ozone au contact du matériau n'est donc pas due à une adsorption du composé, réaction réversible impliquant le processus inverse de désorption. L'utilisation du terme « dépôt » pour qualifier la disparition d'ozone semble donc plus approprié.

Les vitesses de dépôt apparentes calculées au cours des 4 journées s'étendent de $0,307 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ à $0,141 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et une rapide décroissance de la vitesse de dépôt apparente est observée le premier jour avec une vitesse de $0,184 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ entre 6 h et 8 h. A partir de la seconde exposition de la journée n° 2, les vitesses calculées sont relativement constantes.

Pour toutes les mesures, la prise en compte du puits homogène aboutit à des valeurs de vitesse inférieures et comprises entre $0,181 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et $0,104 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une vitesse de dépôt moyenne égale à $0,129 \pm 0,023 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Tout comme pour les vitesses apparentes, une rapide diminution est observée lors de la première journée et les vitesses réelles calculées ensuite sont relatives homogènes. Concernant la répartition des valeurs, il est intéressant de noter que la vitesse réelle mesurée lors de la première exposition de la journée est toujours supérieure à celle mesurées lors de la seconde exposition. L'écart entre les deux vitesses atteint 42% le premier jour et se stabilise autour de 10% les jours suivants.

Le rapport entre la vitesse de dépôt apparente et la vitesse de dépôt réelle permet d'évaluer la contribution des réactions homogènes sur le dépôt d'ozone par le lambris R. Cette contribution est décroissante au cours des quatre journées avec des valeurs de 41% et 44% le premier jour, 22% et 23% le deuxième, 17% et 18% le troisième, 14% et 16% le quatrième. Une diminution de la contribution des réactions en phase homogène apparaît et peut se justifier par la décroissance des émissions de COV susceptibles de réagir avec l'ozone au cours du temps. De plus, au cours d'une même journée, la contribution homogène est supérieure lors de la seconde exposition à l'ozone. Cette différence reflète les niveaux de concentrations des composés impliqués dans le puits homogène différents au cours de la journée.

1.2.4. HUMIDITE RELATIVE

1.2.4.a) Métrologie

Afin d'étudier l'influence de l'humidité relative sur le dépôt d'ozone sur le lambris R, douze essais ont été réalisés à une température de $22,6 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et à un niveau fort ozone de $326 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau III-8.

Trois niveaux d'humidité relative ont été utilisés : un niveau 1 égal à $32 \pm 1\%$, testé lors de trois essais identiques, un niveau 2 égal à $38 \pm 1\%$, testé lors de six essais identiques et un niveau 3 égal à $50 \pm 1\%$, testé lors de trois essais identiques.

L'humidité propre du matériau utilisé n'a pas permis d'atteindre un niveau inférieur à 30%. En effet, pour des réglages conduisant à une humidité relative de 15% dans les chambres d'émission avant le début de l'essai, la présence du lambris R a conduit à une augmentation du niveau d'humidité mesurée.

Ces niveaux ont été choisis d'après les données issues de la littérature et notamment de la campagne pilote de l'OQAI [OQAI, 2002]. L'humidité relative moyenne mesurée dans les logements français était égale à 49% dans les séjours et à 46% dans les chambres, pour des valeurs allant de 31% à 64%. Les trois niveaux retenus sont donc représentatifs des niveaux rencontrés dans les environnements intérieurs.

Tableau III-8 : Conditions expérimentales – Influence de l'humidité relative

HR	N°	Humidité Relative (%)	Température (°C)	[O ₃] _{nomat} (μg·m ⁻³)	[O ₃] _{mat} (μg·m ⁻³)	d([O ₃] _{mat})/dt (μg·m ⁻³ ·min ⁻¹)
Niveau 1	1	32,0 ± 0,6	23,8 ± 0,3	307 ± 3	35 ± 2	0,042
	2	31,6 ± 0,4	23,6 ± 0,1	314 ± 2	31 ± 2	0,042
	3	32,8 ± 1,0	23,3 ± 0,3	319 ± 3	31 ± 2	0,014
Niveau 2	1	37,6 ± 0,6	22,2 ± 0,3	317 ± 4	31 ± 3	0,040
	2	38,7 ± 0,7	23,0 ± 0,3	318 ± 1	41 ± 4	0,068
	3	37,6 ± 0,9	22,3 ± 0,3	328 ± 2	43 ± 4	-0,026
	4	38,1 ± 0,5	22,6 ± 0,2	336 ± 2	41 ± 3	0,013
	5	38,2 ± 0,6	22,4 ± 0,2	339 ± 1	50 ± 1	0,013
	6	37,3 ± 0,6	23,2 ± 0,3	339 ± 5	41 ± 1	0
Niveau 3	1	51,0 ± 0,5	24,4 ± 0,5	321 ± 4	69 ± 4	0,056
	2	48,8 ± 0,7	24,1 ± 0,4	337 ± 2	64 ± 4	0,042
	3	49,2 ± 0,9	24,0 ± 0,3	346 ± 3	96 ± 7	0,114

Les variations de concentrations d'ozone avec matériau en fonction du temps font apparaître des valeurs presque nulles et l'état quasi-stationnaire est considéré comme atteint.

Lors de son dépôt sur les surfaces, l'ozone peut réagir directement sur le matériau, avec les molécules d'eau adsorbées au niveau de la couche limite du matériau ou sur des surfaces additionnelles d'eau. La décomposition hétérogène de l'ozone sur les surfaces des matériaux est supposée liée à des réactions élémentaires impliquant des ions OH⁻ ou l'eau, selon la propriété alcaline ou acide de la surface [Grøntoft et al., 2004].

1.2.4.b) Influence de l'humidité relative sur la vitesse de dépôt

Pour chaque essai, les vitesses de dépôt de l'ozone sont calculées et les résultats sont présentés sur la Figure III-6.

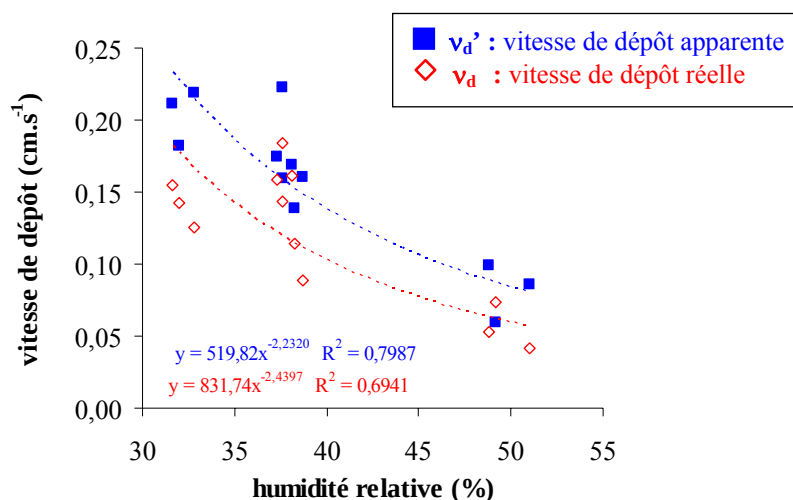


Figure III-6 : Influence de l'humidité relative sur la vitesse de dépôt de l'ozone

Pour chaque niveau d'humidité relative, la moyenne des vitesses de dépôt de tous les essais a été calculée ainsi que son intervalle de confiance à 95%.

Les vitesses de dépôt apparentes moyennes sont de $0,204 \pm 0,029$ cm.s⁻¹ pour le niveau 1, $0,171 \pm 0,030$ cm.s⁻¹ pour le niveau 2 et $0,082 \pm 0,051$ cm.s⁻¹ pour le niveau 3. Ainsi, plus l'humidité relative est importante, plus la vitesse de dépôt apparente est faible témoignant ainsi d'une possible compétition de dépôt sur le matériau entre l'eau et l'ozone.

Les vitesses de dépôt réelles moyennes calculées sont respectivement égales à $0,141 \pm 0,036 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau 1, $0,142 \pm 0,033 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau 2 et à $0,056 \pm 0,041 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le niveau 3. La prise en compte du puits d'ozone liée à des réactions en phase homogène aboutit à une vitesse de dépôt identique pour les niveaux d'humidité relative 1 et 2 tandis qu'une vitesse inférieure est calculée pour le niveau 3.

2. Influence de l'ozone sur les émissions des matériaux

Une étude de l'influence de l'ozone sur les émissions des matériaux a été réalisée grâce au banc d'exposition contrôlée à l'ozone. Les conditions expérimentales de ces essais, température, humidité relative, TRA et rapport S/V du matériau, sont regroupées dans le Tableau III-1.

Les treize matériaux présentés dans la première partie du tableau ont été testés dans la configuration n° 1 du banc d'exposition contrôlée à l'ozone. Durant ces essais, les réactions impliquant l'ozone pouvaient avoir lieu en phase homogène et en phase hétérogène, l'ensemble de ces réactions étant dénommé « réactions globales » de l'ozone sur les matériaux. Les résultats de ces essais sont présentés dans la première partie de ce paragraphe.

Les trois derniers matériaux ont été testés dans la configuration n° 2 du banc d'exposition contrôlée. Chaque étude de matériaux a comporté deux essais : durant le premier, le matériau a été directement exposé à l'ozone tandis que durant le second, seules les émissions des matériaux ont été mises en présence d'ozone isolant ainsi uniquement les réactions en phase homogène. Par différence de ces deux essais, il a alors été possible de déterminer la contribution de la réactivité en phase hétérogène seule. Les résultats de ces essais sont présentés dans la seconde partie de ce paragraphe.

2.1. Réaction globale de l'ozone sur les matériaux

Durant cette première série d'essais conduites sur treize matériaux, la durée d'exposition du matériau à l'ozone a été de 50 heures et des prélèvements de COV sur Tenax TA et d'aldéhydes sur DNPH ont été réalisés après $4 \pm 1 \text{ h}$, $24 \pm 2 \text{ h}$ et $48 \text{ h} \pm 4 \text{ h}$ de conditionnement du matériau dans la chambre d'essai.

Les COV et aldéhydes présentés possèdent un intérêt particulier du fait de leurs concentrations ou de l'influence de la présence d'ozone sur leurs concentrations. Les différents prélèvements réalisés au cours du temps permettent de discuter la dynamique d'émission des composés identifiés.

2.1.1. INFLUENCE DE L'OZONE SUR LES DIFFERENTS MATERIAUX

Les concentrations des composés émis par l'échantillon de matériau non exposé à l'ozone sont appelées $C_{\text{-ozone}}$ et représentées en jaune tandis que celles de l'échantillon exposé à l'ozone, $C_{\text{+ozone}}$ figurent en bleu.

2.1.1.a) Dalle PS₁

Pour la dalle PS₁, Figure III-7, la présence d'ozone entraîne une diminution des émissions de styrène, une augmentation des émissions de benzaldéhyde et de valéraldéhyde ainsi que l'apparition de formaldéhyde, de nonanal et d'acide benzoïque. De plus, l'influence de l'ozone sur le styrène s'affaiblit au cours du temps.

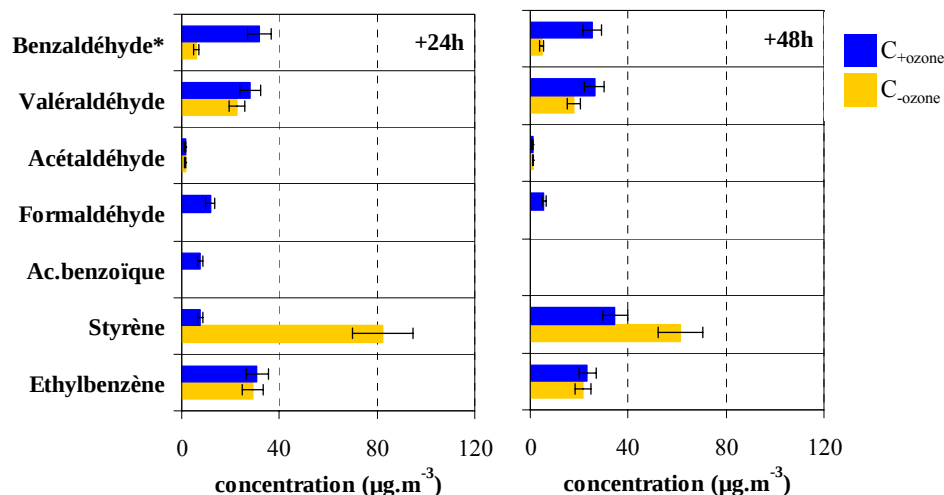


Figure III-7 : Emissions de la dalle PS₁ (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

2.1.1.b) Lambris M et Lambris N

Les émissions du lambris M sont présentées sur la Figure III-8. Pour ce matériau, les prélèvements sur Tenax TA n'ont pas été réalisés et les COV n'ont pu être identifiés tout comme les aldéhydes quantifiés en GC/MS. Pour le lambris M, la présence d'ozone provoque une augmentation des émissions d'hexaldéhyde, d'acétone et l'apparition de propionaldéhyde et d'isovaléraldéhyde. De plus, la production d'hexaldéhyde croît au cours du temps.

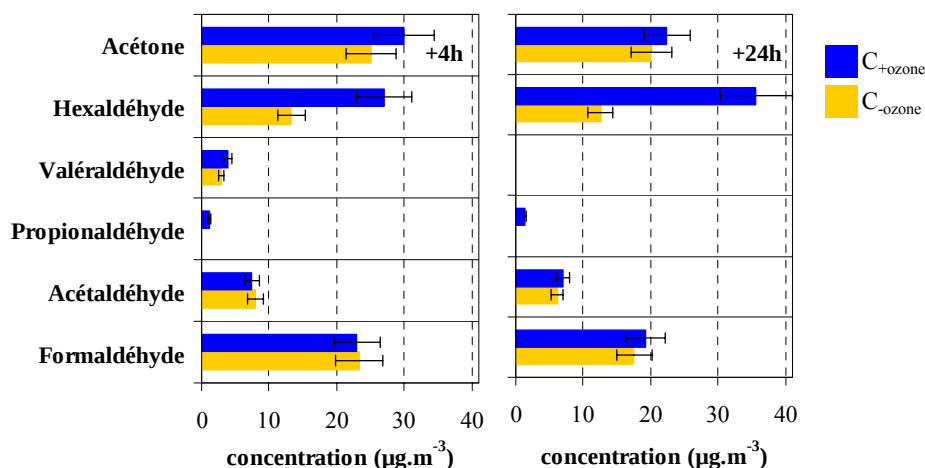


Figure III-8 : Emissions du lambris M

Pour le lambris N, la présence d'ozone induit une diminution de l'acide acétique tandis que les concentrations de terpènes et de formaldéhyde restent constantes (Figure III-9). De plus, une augmentation des émissions de nonanal, d'hexaldéhyde, de benzaldéhyde et de propionaldéhyde apparaît.

Les faibles émissions de ce lambris peuvent s'expliquer par l'âge du matériau. En effet, au contraire des autres éprouvettes de matériau, les échantillons de lambris N ont été mis en œuvre durant huit semaines dans la maison expérimentale MARIA du CSTB. Durant ces essais in situ, la somme des COV et aldéhydes identifiés est passée de $582 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ au début des essais à $312 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à la fin de la période.

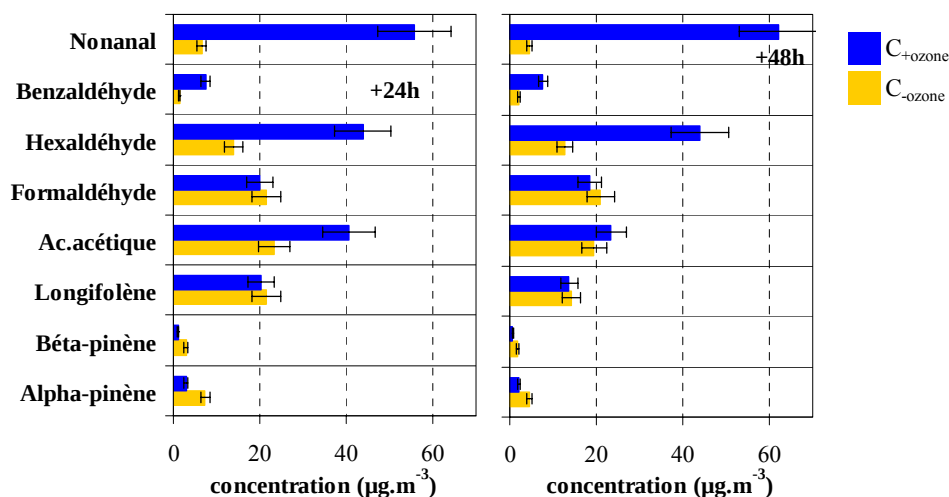


Figure III-9 : Emissions du lambris N

2.1.1.c) Linoléum

Les émissions du linoléum sont présentées sur la Figure III-10. La présence d'ozone conduit à la diminution d'heptane, de 2-pentanone et de 1-pentèn-3-ol, à l'augmentation de l'hexaldéhyde et surtout du benzaldéhyde ainsi qu'à l'apparition d'acides propanoïque et benzoïque, et de décanal après 48 heures d'exposition.

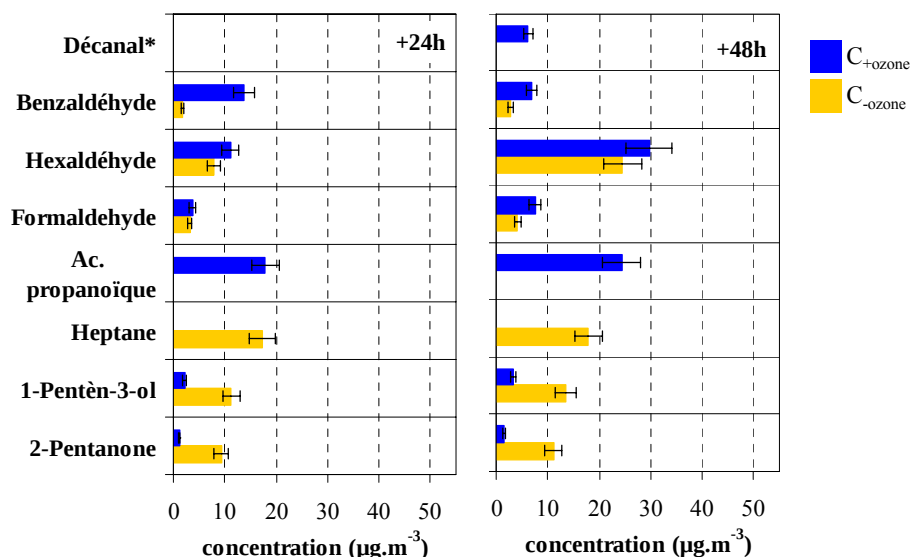


Figure III-10 : Emissions du linoléum (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

2.1.1.d) Moquettes envers bitume, envers PVC, envers SBR₁ et envers textile

La présence d'ozone entraîne une diminution des émissions des alcanes en C₁₂ et du 2-éthylhexanol, une augmentation du nonanal et l'apparition de o/m/p-tolualdéhyde, d'hexaldéhyde, de décanal et de phénol (Figure III-11). De plus, les émissions de o/m/p-tolualdéhyde et de décanal sont observées plus tôt pour l'échantillon exposé à l'ozone, par rapport à l'échantillon non exposé.

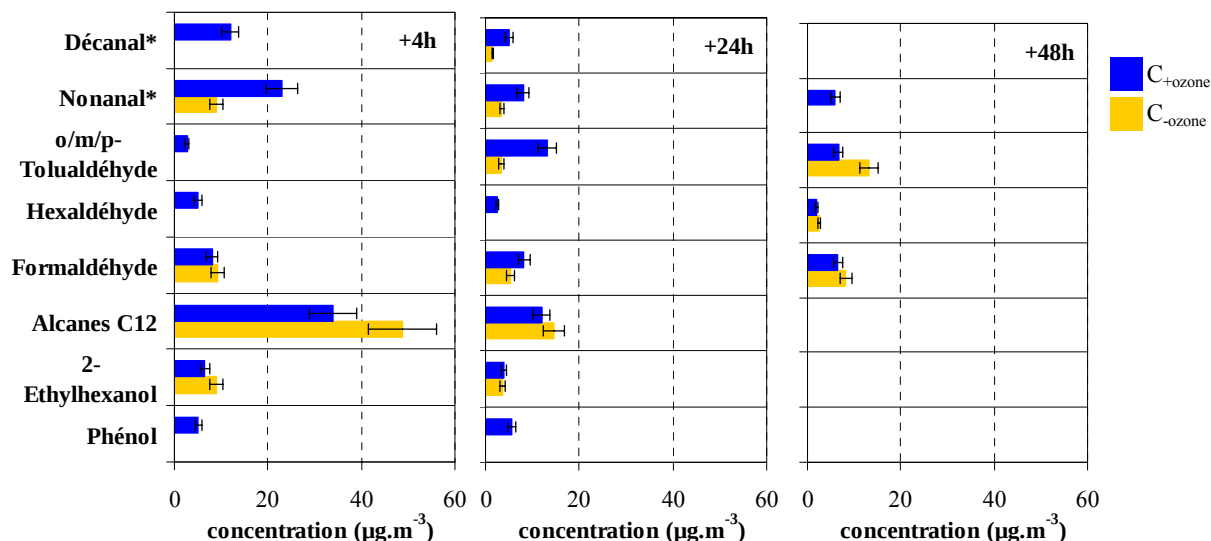


Figure III-11 : Emissions de la moquette envers bitume (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

Les émissions de la moquette envers PVC sont présentées sur la Figure III-12 ; pour ce produit, il n'y a pas eu de prélèvements sur Tenax TA donc les COV et les aldéhydes quantifiés en GC/MS non pas été analysés. Une exposition à l'ozone de cette moquette entraîne une augmentation des émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde ainsi que l'apparition d'hexaldéhyde, de propionaldéhyde et d'isovaléraldéhyde.

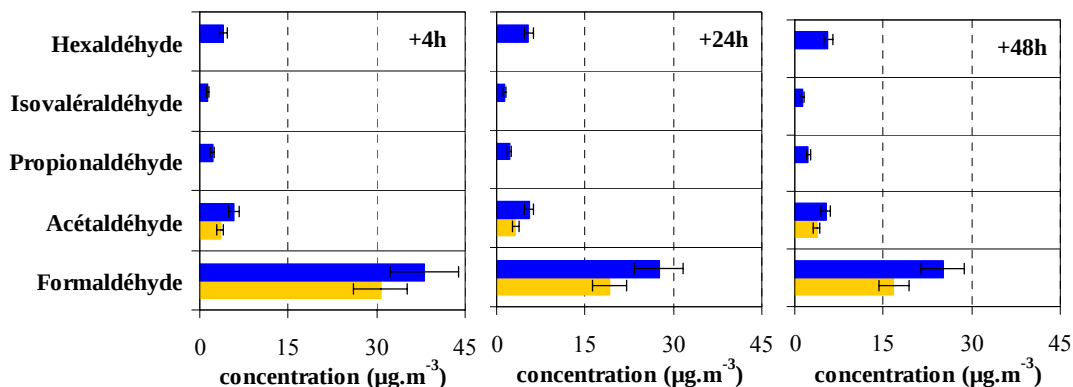
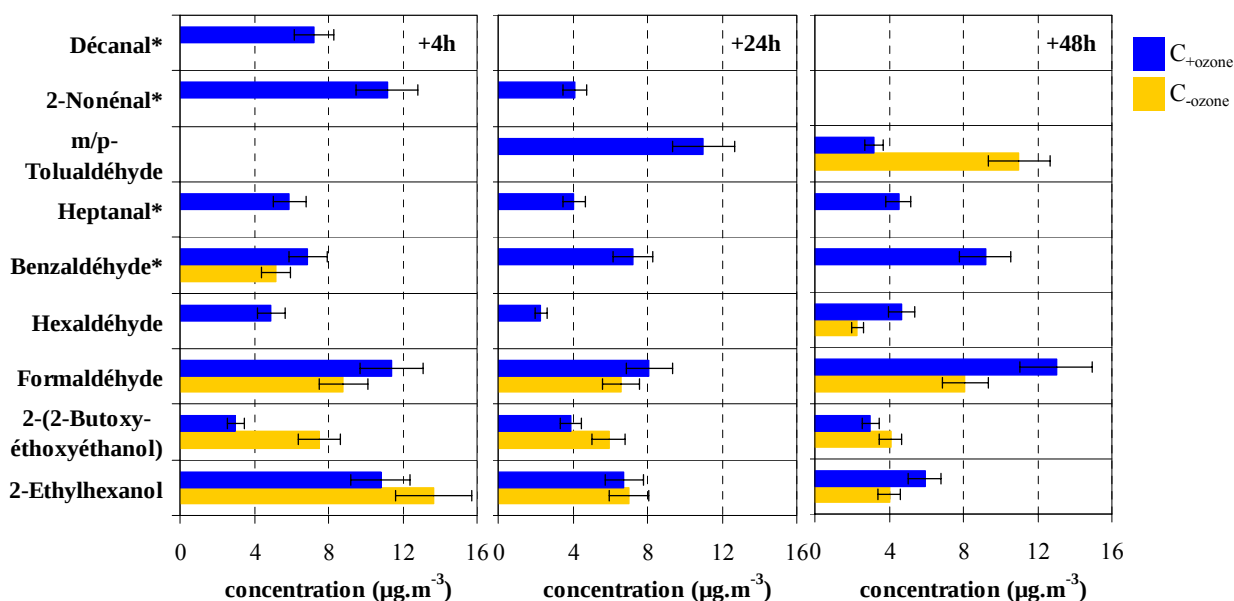


Figure III-12 : Emissions de la moquette envers PVC

Pour la moquette envers SBR₁, la présence d'ozone provoque une diminution des émissions de 2-éthylhexanol et de 2-(2-butoxyethoxyéthanol) et une augmentation des émissions de formaldéhyde et de benzaldéhyde (Figure III-13). L'apparition d'hexaldéhyde, d'heptanal, de décanal et de 2-nonanal est également observée. De plus, les émissions de m/p-tolualdéhyde et d'hexaldéhyde apparaissent plus tôt pour l'échantillon exposé à l'ozone, par rapport à l'échantillon non exposé.

Figure III-13 : Emissions de la moquette envers SBR_I (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

Les émissions de la moquette envers textile sont présentées sur la Figure III-14. Pour ce matériau, la présence d'ozone entraîne une diminution des émissions des alcènes en C₁₂, une augmentation du formaldéhyde et l'apparition de décane, d'o/m/p-tolualdéhyde et d'hexaldéhyde ainsi que d'une cétone inconnue (pm 100). Une rapide décroissance des émissions est notée, que le matériau soit ou non exposé à l'ozone.

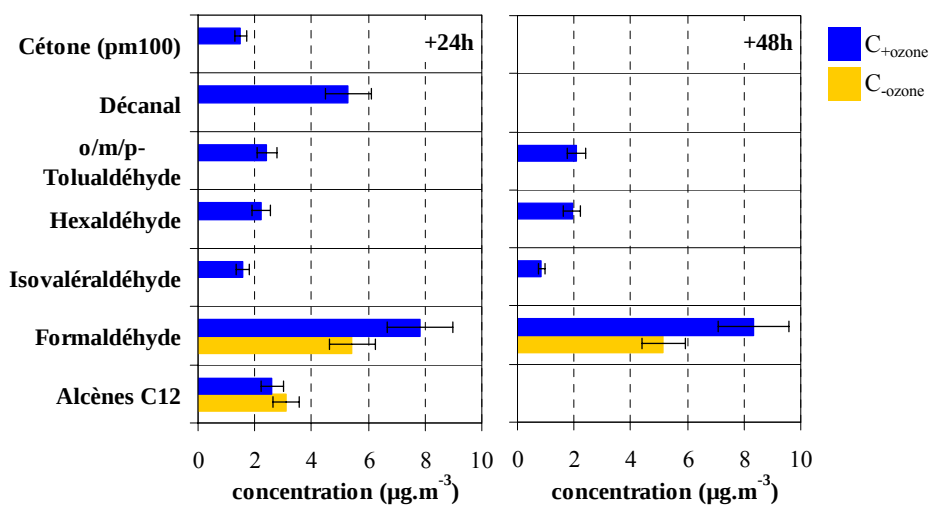


Figure III-14 : Emissions de la moquette envers textile (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

2.1.1.e) Papiers peints J et L

Les émissions du papier peint J sont présentées sur la Figure III-15. La présence d'ozone entraîne une augmentation des émissions de diisopropyl-naphtalène et isomères et de nonanal. D'autres aldéhydes apparaissent mais seulement à partir de 48 heures d'exposition à l'ozone (formaldéhyde, hexaldéhyde majoritairement).

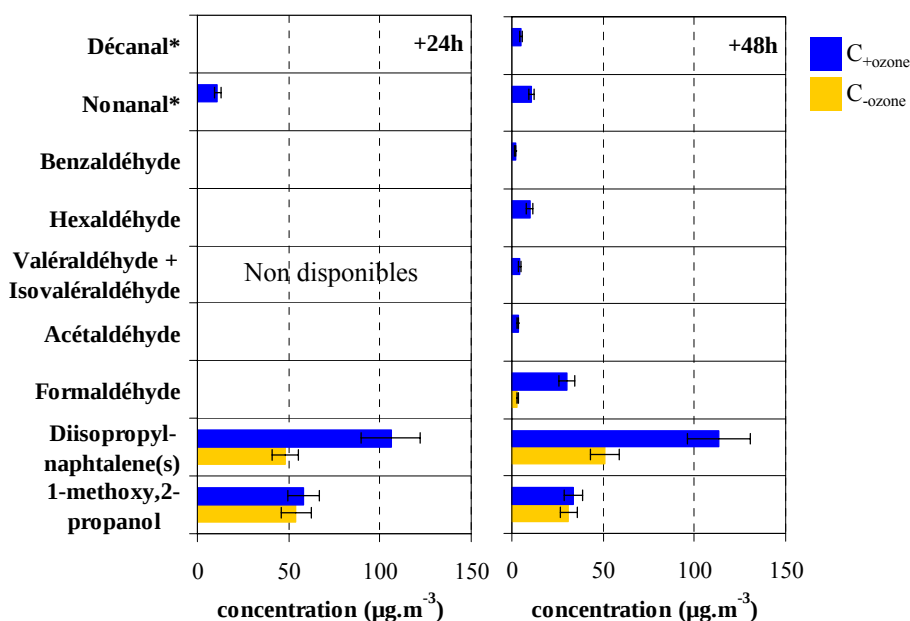


Figure III-15 : Emissions du papier peint J (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

Les émissions du papier peint L sont présentées sur la Figure III-16. Une exposition à l'ozone du papier peint L induit une augmentation de la plupart des composés identifiés, et en particulier du 1-méthoxy-2-propanol et des aldéhydes (hexaldéhyde, acétaldéhyde, formaldéhyde). De plus, l'apparition de nonanal, de décanal et d'heptanal est observée tout comme des traces d'acide hexanoïque mais uniquement après 24 heures d'exposition.

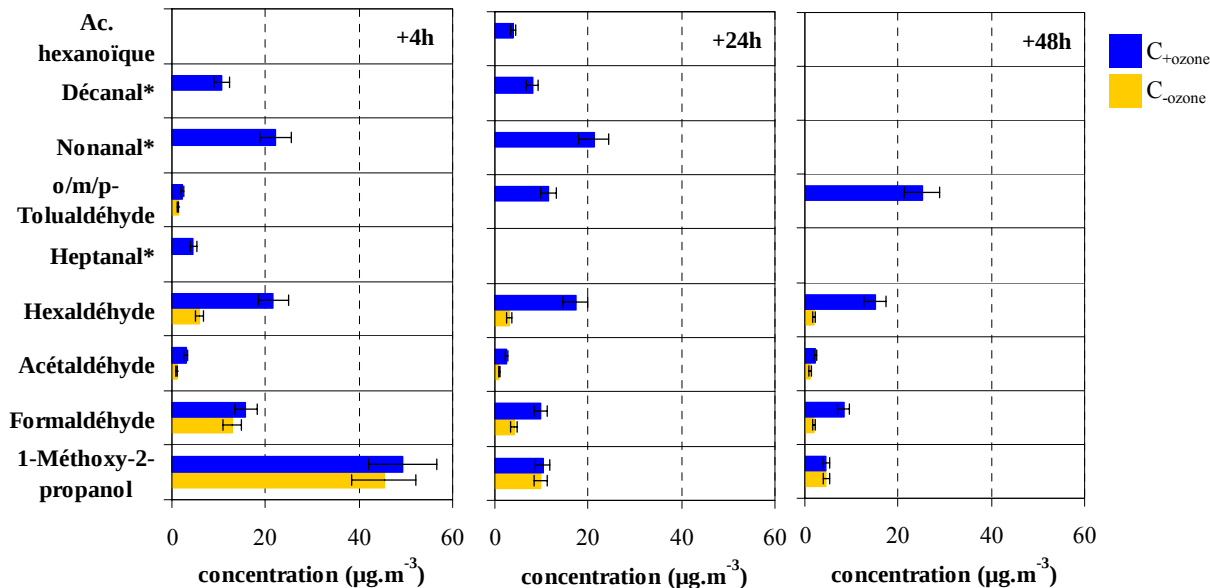


Figure III-16 : Emissions du papier peint L (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

2.1.1.f) Peinture glycérophthalique

Les émissions de la peinture glycérophthalique appliquée sur un film polyester sont présentées sur la Figure III-17. Une exposition à l'ozone de la peinture glycérophthalique provoque une augmentation des émissions des aldéhydes (hexaldéhyde, nonanal, propionaldéhyde) et des COV (acide hexanoïque, gamma-caprolactone, 1-pentanol).

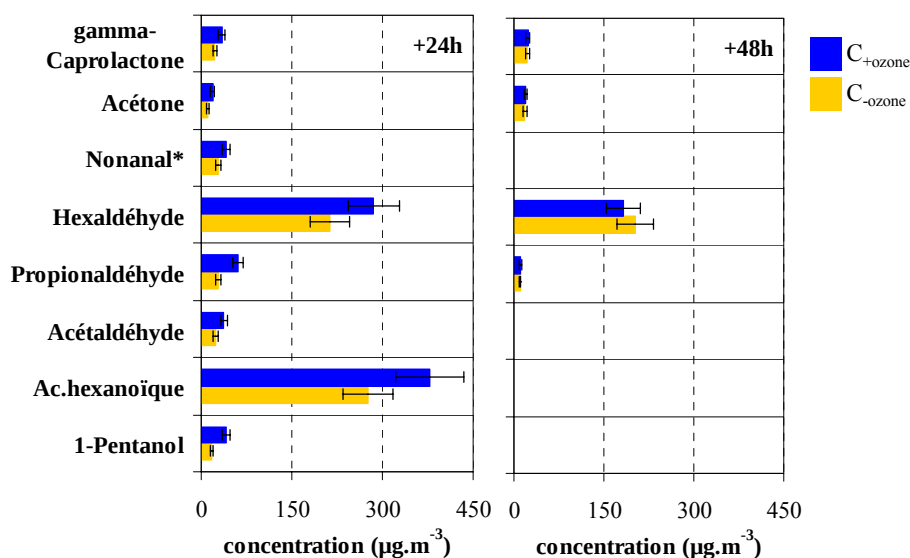


Figure III-17 : Emissions de la peinture (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

2.1.1.g) Carreau de plâtre

Les émissions du carreau de plâtre sont présentées sur la Figure III-18. Pour ce matériau, les prélèvements sur Tenax TA n'ont pas été réalisés. La présence d'ozone entraîne l'apparition de benzaldéhyde, il n'y a pas de différences significatives de concentrations pour les autres aldéhydes identifiés.

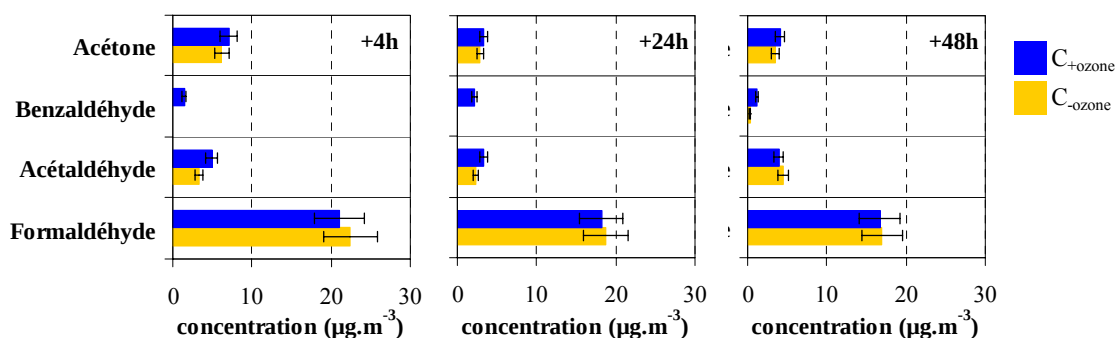


Figure III-18 : Emissions du carreau de plâtre

2.1.1.h) Sol PVC

Les émissions du sol PVC sont présentées sur la Figure III-19. Une exposition à l'ozone du sol PVC conduit à l'apparition de n,n-diméthylformamide, de décanal, d'hexaldéhyde et d'heptanal ainsi qu'à l'augmentation des émissions de formaldéhyde et de o/m/p-tolualdéhyde.

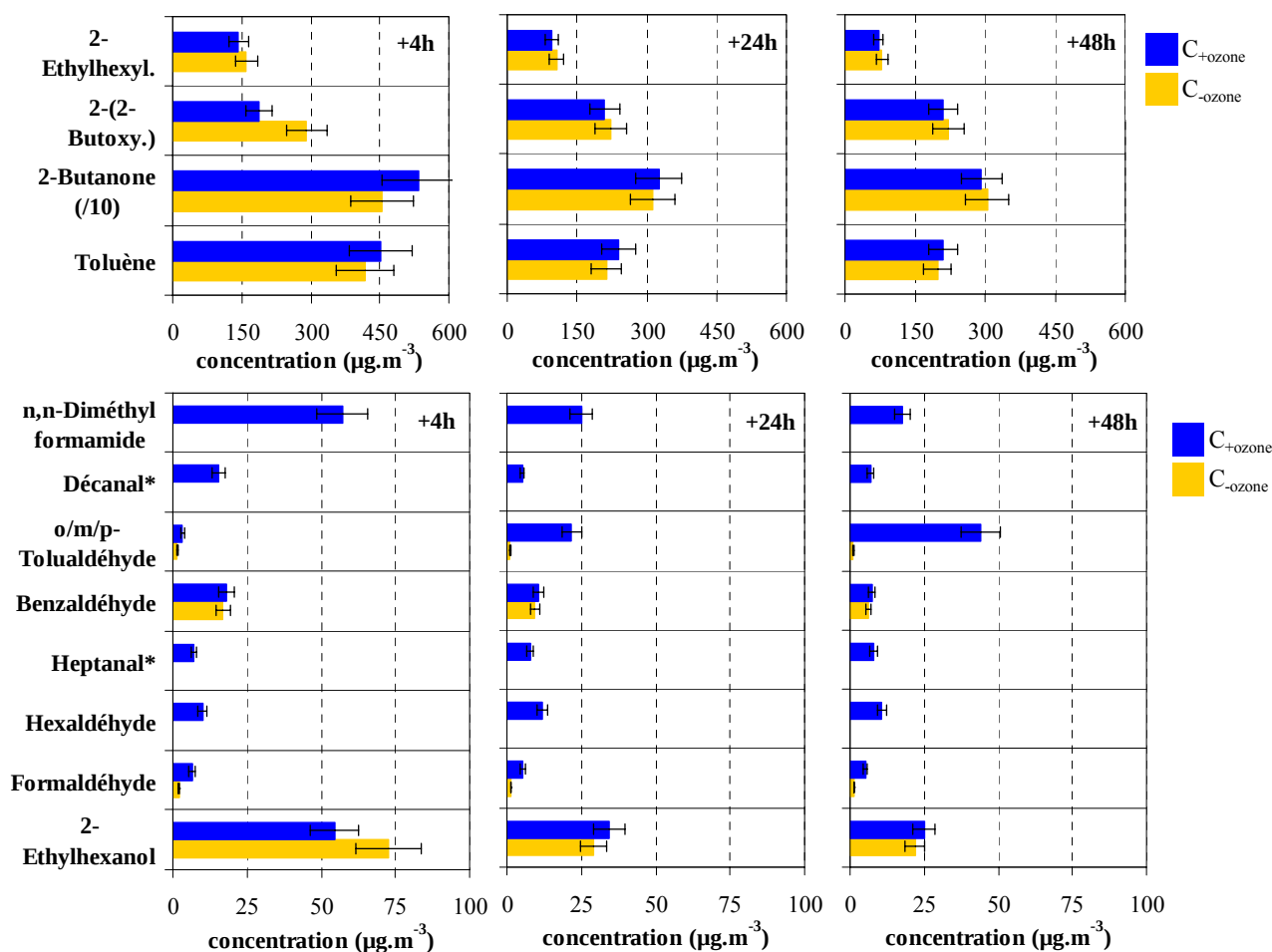


Figure III-19 : Emissions du sol PVC (*aldéhydes identifiés en GC/MS)

2.1.2. CONCLUSION SUR LA REACTIVITE GLOBALE DE L'OZONE SUR DIFFERENTS MATERIAUX

2.1.2.a) Synthèse des observations

Les principales observations issues des essais d'exposition à l'ozone des 13 matériaux testés sont rassemblées dans le Tableau III-9. Les concentrations des composés émis par l'échantillon non exposé à l'ozone sont appelées C_{-ozone} et celles de l'échantillon exposé à l'ozone C_{+ozone} .

Pour tous les matériaux testés, la présence d'ozone entraîne une augmentation des concentrations des aldéhydes et notamment de formaldéhyde, de benzaldéhyde et d'aldéhydes C_5 à C_{10} . Des acides, des cétones et certains composés particuliers s'ajoutent à ces émissions secondaires. De plus, pour plusieurs matériaux, une consommation de certains COV apparaît, en particulier des alcènes (styrène pour la dalle PS_1 , alcènes en C_{12} pour la moquette envers textile) et des alcanes (alcanes en C_{12} pour la moquette envers bitume).

Les comportements observés sont différents selon le matériau considéré, notamment du fait de leur structure et caractéristiques propres à chacun.

Tableau III-9 : Influence d'une exposition à l'ozone sur les émissions des matériaux

Matériaux	$C_{-ozone} > C_{+ozone}$	$C_{-ozone} < C_{+ozone}$
Dalle PS ₁	styrène ; pentane ; 2-méthylbutane.	formaldéhyde ; acétaldéhyde ; valéraldéhyde ; benzaldéhyde ; nonanal ; acide benzoïque.
Lambris M	<i>nd</i>	propionaldéhyde ; isovaléraldéhyde ; hexaldéhyde ; acétone
Lambris N	acide acétique.	propionaldéhyde ; hexaldéhyde ; benzaldéhyde ; nonanal.
Linoléum	heptane ; 2-pentanone ; 1-pentèn-3-ol.	hexaldéhyde ; benzaldéhyde ; décanal ; acides benzoïque et propanoïque.
Moquette / bitume	alcane C ₁₂ ; 2-éthylhexanol.	hexaldéhyde ; o/m/p-tolualdéhyde ; nonanal ; décanal ; phénol
Moquette / PVC	<i>nd</i>	formaldéhyde ; acétaldéhyde ; hexaldéhyde ; propionaldéhyde ; isovaléraldéhyde.
Moquette / SBR ₁	2-éthylhexanol ; 2-(2-butoxyethoxy)-éthanol.	formaldéhyde ; benzaldéhyde ; hexaldéhyde ; heptanal ; décanal ; 2-nonéanal.
Moquette / textile	alcènes C ₁₂ .	hexaldéhyde ; formaldéhyde ; décanal ; o/m/p-tolualdéhyde ; cétone (pm 100).
Papier peint J	<i><id</i>	formaldéhyde ; hexaldéhyde ; décanal ; nonanal ; diisopropyl-naphtalènes.
Papier peint L	<i><id</i>	hexaldéhyde ; acétaldéhyde ; formaldéhyde ; heptanal ; nonanal ; décanal ; acide hexanoïque ; 1-methoxy-2-propanol
Peinture	=	hexaldéhyde ; propionaldéhyde ; nonanal ; acide hexanoïque ; gamma-caprolactone ; 1-pentanol.
Plâtre	<i>nd</i>	benzaldéhyde.
Sol PVC	=	formaldéhyde ; hexaldéhyde ; heptanal ; o/m/p-tolualdéhyde ; décanal ; n,n-diméthylformamide.

nd : non disponibles ; *<id* : concentrations inférieures au seuil d'identification ; = : différences minimales.

La présence d'ozone sur un panneau de contre-plaqué a entraîné une augmentation des concentrations de formaldéhyde [Moriske et al., 1998]. Lors des essais sur les lambris en pin brut (M et N), une production d'aldéhydes est également apparue et les composés impliqués sont l'hexaldéhyde, le benzaldéhyde et l'isovaléraldéhyde.

Durant les essais de Hubbard et al. [2005], les émissions d'un linoléum exposé à l'ozone ont été dominées par le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone. Les aldéhydes sont donc retrouvés dans les deux cas, même si les composés ne sont pas identiques. La différence peut se justifier par des structures non semblables des deux types de linoléum testés, comme en témoigne l'abattement d'ozone obtenu par Hubbard et al., inférieur à celui de cette étude.

En ce qui concerne les moquettes, plusieurs études ont été publiées et les travaux de Morrison [1999] rassemblent de nombreuses indications. Des composés particuliers détectés en concentrations supérieures en présence d'ozone ont été observés par Morrison [1999]. Parmi ces composés, plusieurs ont également retrouvés dans cette étude : l'hexaldéhyde, le nonanal, le décanal, l'heptanal, l'octanal et le 2-nonéanal ainsi que des cétones. Une production importante de formaldéhyde a été observée en présence d'ozone [Moriske et al., 1998]. Plus récemment, les émissions d'une moquette exposée à l'ozone ont montré une prédominance du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone [Hubbard et al., 2005]. Toutes ces données sont en accord avec les résultats de cette étude sur les quatre moquettes testées.

Une étude portant sur les émissions d'une dizaine de peinture exposées à l'ozone [Reiss et al., 1995a] a montré une augmentation des concentrations de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acétone en présence d'ozone, pour la majorité des échantillons. Sachant l'absence de formaldéhyde dans la composition initiale, Reiss et al. ont supposé le formaldéhyde issu d'une ozonolyse des polymères des peintures. Durant cette même étude, une augmentation des concentrations d'acides formique et acétique est également apparue en présence d'ozone.

Les observations de Chang et Guo [1998] et de Fortmann et al. [1998] ont rapporté des émissions d'hexaldéhyde, absent de la composition initiale du produit, lors du séchage d'une peinture glycérophthalique et ces auteurs ont suggéré une ozonolyse des esters d'acides gras insaturés de la résine glycérophthalique comme source de ce composé. L'exposition de la peinture à l'ozone dans le banc d'exposition a également entraîné la formation d'aldéhydes, et notamment d'hexaldéhyde, et d'acides organiques.

Malgré un abattement d'ozone significatif, l'influence de l'ozone sur les émissions du carreau de plâtre est limitée et seule une augmentation de la concentration de benzaldéhyde est apparue. Cette observation est en accord avec les travaux de Hubbard et al. [2005] qui a envisagé une destruction catalytique de l'ozone à la surface du plâtre. Lors d'essais menés sur plusieurs échantillons de plâtre, une production de formaldéhyde a été observée en présence d'ozone, pour tous les essais [Moriske et al., 1998].

Les observations issues de nos essais sont en général conformes avec les données de la littérature. L'influence de l'ozone sur les familles de composés chimiques précédemment citées se retrouve, même si parfois les composés diffèrent. Ainsi, une exposition à l'ozone des matériaux entraîne très souvent une consommation de certains COV spécifiques et une production d'aldéhydes et d'acides organiques, les comportements observés étant caractéristiques du matériau impliqué.

2.1.2.b) Comparaison des facteurs d'émissions des aldéhydes des matériaux testés

Afin de comparer les matériaux entre eux, les facteurs d'émissions de composés ont été déterminés à partir des concentrations mesurées [AFNOR, 2006a] selon la formule III.5.

$$FE_{\text{composé}} = C_{\text{composé}} \cdot \frac{TRA}{\left(\frac{S}{V}\right)_{\text{mat}}} \quad \text{III.5}$$

avec $FE_{\text{composé}}$ le facteur d'émission du composé ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), $C_{\text{composé}}$ la concentration du composé en chambre d'essai d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), TRA le taux de renouvellement d'air de la chambre (h^{-1}), $(S/V)_{\text{mat}}$ le rapport surface/volume de l'échantillon de matériau ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$).

Pour la plupart des matériaux testés, la présence d'ozone conduit à une augmentation des émissions d'aldéhydes. Ainsi, les facteurs d'émissions des aldéhydes identifiés en HPLC et en GC/MS, sont calculés pour chaque matériau 24 heures (ou 48 heures pour le papier peint J) après le début de l'essai, en absence d'ozone ($-\text{O}_3$) et en présence d'ozone ($+\text{O}_3$), et les résultats sont rassemblés dans le Tableau III-10. La somme des onze facteurs d'émission est calculée en absence et en présence d'ozone ainsi que le rapport des deux valeurs (+/-).

Tableau III-10 : Facteur d'émissions ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) des aldéhydes 24 heures après la mise en chambre des matériaux

Matériau	Formald.		Acétald.		Propionald.		Benzald.		Toluald.		Valérald.	
	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃
Papier peint J ^a	4,1	40,6	1,2	4,5	0,1	1,2	0,5	2,8	0,1	2,7	0,5	2,7
Papier peint L	5,5	13,2	1,2	3,4	0,1	1,1	0,9	1,2	0,9	15,4	0,8	3,5
Sol PVC	1,7	7,1	1,5	4,1	0,5	2,5	12,4	14	1,6	18,7	0,9	4,1
Moquette / SBR ₁	8,7	10,7	2	3,2	0,3	2	*0,1	*9,7	3,2	17,7	1,6	3,2
Moquette / textile	7,3	10,6	6,1	7,2	0,6	0,9	2	1,4	1,7	4,4	1,9	2,2
Moquette / bitume	7	10,8	2,1	4,2	0,4	0,8	2,1	2,4	4,4	17,4	1,2	3
Dalle PS ₁	0,5	14,4	1,8	1,7	0,1	0,1	*6,6	*38,8	2,6	2,3	27,6	34,5
Lambris N	25,6	23,6	7,6	5,9	2,4	9,3	1,7	8,9	18,7	6,7	17,2	7,6
Linoléum	1,8	5,5	10,3	16,5	16,7	25,7	2,1	18,1	9,9	20,8	6,5	8,4
Moquette / PVC	26	37,2	4,4	7,4	0,5	2,9	4,1	6	2,9	2,4	6,8	8,4
Lambris M	22	24,3	7,7	8,2	0,7	1,6	2	1,2	7,8	1,5	4,2	4,1
Peinture	11	23,8	35,2	54,8	42	89,1	4,8	18,7	9	15,3	71	88,5
Plâtre	18,9	18,4	2,3	3,3	0,2	0,4	0,2	2,2	0,6	0,3	0,5	0,5

Matériau	Hexald.		Heptanal*		Octanal*		Nonanal*		Décanal*		Somme		
	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	-O ₃	+O ₃	+/-
Papier peint J ^a	0,4	13,1	0,8	2,6	0,6	1,9	1,1	14,3	1,4	7	10,8	93,4	8,6
Papier peint L	4,2	23,4	1,1	4,8	0,7	3,9	1,6	28,6	2	10,9	19	109	5,8
Sol PVC	0,5	15,8	1,1	10,4	1,6	5,7	4,3	70,8	1,6	6,7	27,7	160	5,8
Moquette / SBR ₁	0,5	3	0,9	5,5	nd	nd	0,9	18,5	nd	nd	18,2	73,5	4,0
Moquette / textile	0,9	3	nd	3,1	0,8	3,8	3	22,2	0,9	7,2	25,2	66	2,6
Moquette / bitume	0,8	3,3	nd	nd	1,7	3,4	4,6	15,7	2	5,8	26,3	66,8	2,5
Dalle PS ₁	0,7	0,7	nd	nd	nd	nd	1,3	5	1,3	3,8	42,5	101	2,4
Lambris N	16,6	52	1,2	3,6	4,3	5,6	7,8	71,1	4,1	7,8	107	202	1,9
Linoléum	10,4	14,6	4,3	3,1	7,1	6,6	8,7	16,8	2,3	3,8	80,1	140	1,7
Moquette / PVC	0,8	7,3	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	45,5	71,6	1,6
Lambris M	15,8	44,7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	60,2	85,6	1,4
Peinture	311	417	27	25,5	36	40,5	43,5	61,5	nd	nd	590	834	1,4
Plâtre	0,4	0,7	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	nm	23,1	25,8	1,1

a : facteurs d'émissions après 48 heures. nd : non détecté. nm : non mesuré.* : aldéhydes quantifiés en GC/MS.

Sur l'ensemble des matériaux testés, le papier peint J présente l'impact de l'ozone le plus important tandis que le lambris M et la peinture glycérophthalique présentent des modifications plus limitées de leurs facteurs d'émissions en aldéhydes.

Pour le papier peint J, la somme des facteurs d'émissions des onze aldéhydes est près de 9 fois supérieure et des écarts pouvant atteindre un facteur 30 sont observés pour l'hexaldéhyde et les o/m/p-tolualdéhyde. Les émissions du second papier peint sont également nettement supérieures en présence d'ozone, en particulier pour les o/m/p-tolualdéhyde et le nonanal. Pour le sol PVC, la somme des facteurs d'émissions passe de 30 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ à 160 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ en présence d'ozone, avec un écart maximal observé pour l'hexaldéhyde. Les quatre moquettes présentent des sommes de facteurs compris entre 65 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ et 75 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, les concentrations sont donc multipliées par un facteur 1,5 à 4 en présence d'ozone.

Les aldéhydes les plus modifiés par la présence d'ozone sont le benzaldéhyde pour la moquette envers SBR₁, le décanal et le nonanal pour la moquette envers textile, et l'hexaldéhyde pour les moquettes envers bitume et PVC. La présence d'ozone conduit à une importante émission de formaldéhyde par la dalle PS₁ dont le facteur d'émission est désormais de $14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$. Globalement, les aldéhydes émis par ce matériau sont doublés en présence d'ozone. Le linoléum est le matériau émettant le plus d'acétaldéhyde, de propionaldéhyde et de benzaldéhyde. La présence d'ozone conduit à une augmentation d'un facteur 9 pour le benzaldéhyde. Les émissions du lambris N sont doublées en présence d'ozone et dominées par le nonanal et l'hexaldéhyde dont le facteur d'émission est multiplié par 3. L'impact de l'ozone est plus limité sur le lambris M avec des facteurs d'émissions globalement multipliés par 1,4 mais une domination de l'hexaldéhyde apparaît aussi. La peinture, qui présente les facteurs d'émissions les plus forts avec une somme supérieure à $800 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, est peu influencée par la présence d'ozone avec une augmentation des aldéhydes, dominés par l'hexaldéhyde, d'un facteur 1,4.

2.2. Réactions de l'ozone en phase homogène et en phase hétérogène

Trois matériaux, la dalle PS₂, la moquette SBR₂ et le lambris R, ont été sélectionnés afin d'évaluer les contributions respectives des réactions en phase homogène et en phase hétérogène. Ces matériaux ont été choisis en fonction de l'émission des COV susceptibles de réagir avec l'ozone : les terpènes pour le lambris R, le styrène pour la dalle PS₂ et le 4-pch pour la moquette envers SBR₂. Les essais ont été réalisés dans la configuration n° 2 du banc d'exposition contrôlée et les matériaux sont exposés à l'ozone pendant environ 40 heures. Des prélèvements de COV sur Tenax TA et d'aldéhydes sur DNPH ont été réalisés toutes les heures durant 20 heures et suivis d'un prélèvement en milieu liquide PFBHA pendant 10 heures.

Chaque étude de matériau a comporté deux essais : durant le premier, le matériau a été directement exposé à l'ozone (« réactions globales ») tandis que lors du second, seule ses émissions ont été mises en présence d'ozone (« réactions homogènes »).

Le Tableau III-11 présente les concentrations d'ozone mesurées en absence et en présence de matériau lors de l'étude des réactions globales impliquant l'ozone tandis que les résultats concernant les réactions homogènes seules figurent dans le Tableau III-12. La concentration d'ozone sans matériau, $[\text{O}_3]_{\text{nomat}}$, correspond à la moyenne des mesures 2 heures avant mise en chambre du matériau tandis que la concentration d'ozone avec matériau, $[\text{O}_3]_{\text{mat}}$, est obtenue par la moyenne des mesures réalisées entre 30 heures et 40 heures d'exposition à l'ozone. La variation de la concentration d'ozone avec matériau, $d[\text{O}_3]_{\text{mat}}/dt$, en fonction du temps est calculée durant cette même période.

Tableau III-11 : Concentrations d'ozone lors de l'étude des réactions globales

Matériau	$[O_3]_{nomat}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$)	$[O_3]_{mat}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$)	$d[O_3]_{mat}/dt$ ($\mu g \cdot m^{-3} \cdot min^{-1}$)	Abattement « réactions globales »
Dalle PS ₂	353 ± 2	269 ± 2	0,013 ± 0,61	24%
Moquette / SBR ₂	362 ± 1	93 ± 1	$3 \cdot 10^{-15} \pm 0,49$	74%
Lambris R	375 ± 4	43 ± 1	$-3 \cdot 10^{-5} \pm 0,36$	89%

Tableau III-12 : Concentrations d'ozone lors de l'étude des réactions homogènes seules

Matériau	$[O_3]_{nomat}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$)	$[O_3]_{mat}$ ($\mu g \cdot m^{-3}$)	$d[O_3]_{mat}/dt$ ($\mu g \cdot m^{-3} \cdot min^{-1}$)	Abattement « réactions homogènes »
Dalle PS ₂	359 ± 5	352 ± 3	0,02 ± 1,06	2%
Moquette / SBR ₂	362 ± 4	322 ± 4	0,003 ± 0,78	11%
Lambris R	364 ± 3	341 ± 4	-0,0001 ± 0,88	6%

Durant la période de calcul des concentrations moyennes, à savoir entre 30 heures et 40 heures, les variations des concentrations d'ozone avec matériau au cours du temps calculées sont minimales et l'état quasi-stationnaire est donc considéré comme atteint. La Figure III-20 permet d'évaluer la contribution relative des réactions de l'ozone en phase homogène et en phase hétérogène sur chacun des matériaux.

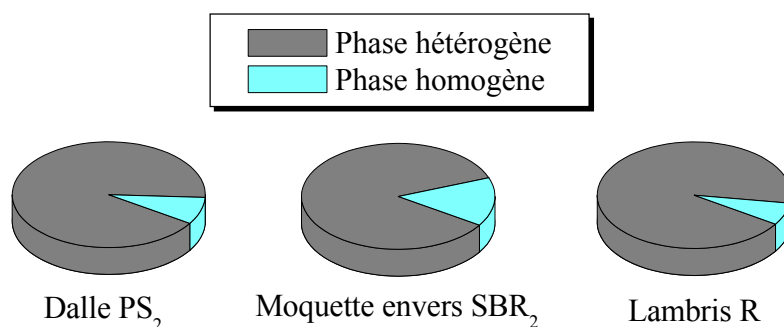


Figure III-20 : Contributions relatives des réactions de l'ozone en phase homogène et en hétérogène

Les réactions en phase hétérogène sont majoritairement responsables de l'abattement d'ozone observé pour les trois matériaux puisqu'elles sont responsables de 85% à 93% de l'ozone disparu. Pour la dalle PS₂ et le lambris R, les réactions en phase homogène représentent 8% et 7% de l'abattement total d'ozone contre 15% pour la moquette envers SBR₂.

L'influence de l'ozone sur les émissions des trois matériaux lors des réactions globales et homogènes seules est présentée en détail dans les paragraphes suivants. Les concentrations des composés après exposition du matériau à l'ozone (+ozone) sont représentées en bleu tandis que les émissions de référence (-ozone) figurent en jaune.

2.2.1. INFLUENCE DE L'OZONE SUR LA DALLE PS₂

L'analyse, par microscopie électronique à balayage après métallisation, de deux échantillons de dalle PS₂ exposés ou non à l'ozone, a conduit aux images présentées sur la Figure III-21.

Pour le premier grossissement, la structure observée est un assemblage compact de grains de polystyrène présentant une surface constituée d'un enchaînement de creux et bosses. En se concentrant sur les grains, il semble que pour l'échantillon exposé à l'ozone, la surface des grains présente une rugosité plus marquée. Cette rugosité plus importante peut suggérer un vieillissement du matériau du fait de l'exposition à l'ozone.

La seconde série d'images fait apparaître, pour l'échantillon non exposé, une multitude de petits monticules dont les sommets sont constitués pour la plupart de sphères plus ou moins régulières. Malgré un angle de vue différent, les monticules sont également retrouvés pour l'échantillon exposé à l'ozone, mais la plupart apparaissent étêtés. Cette particularité de l'échantillon ozoné semble conforter l'hypothèse suggérée par le premier grossissement.

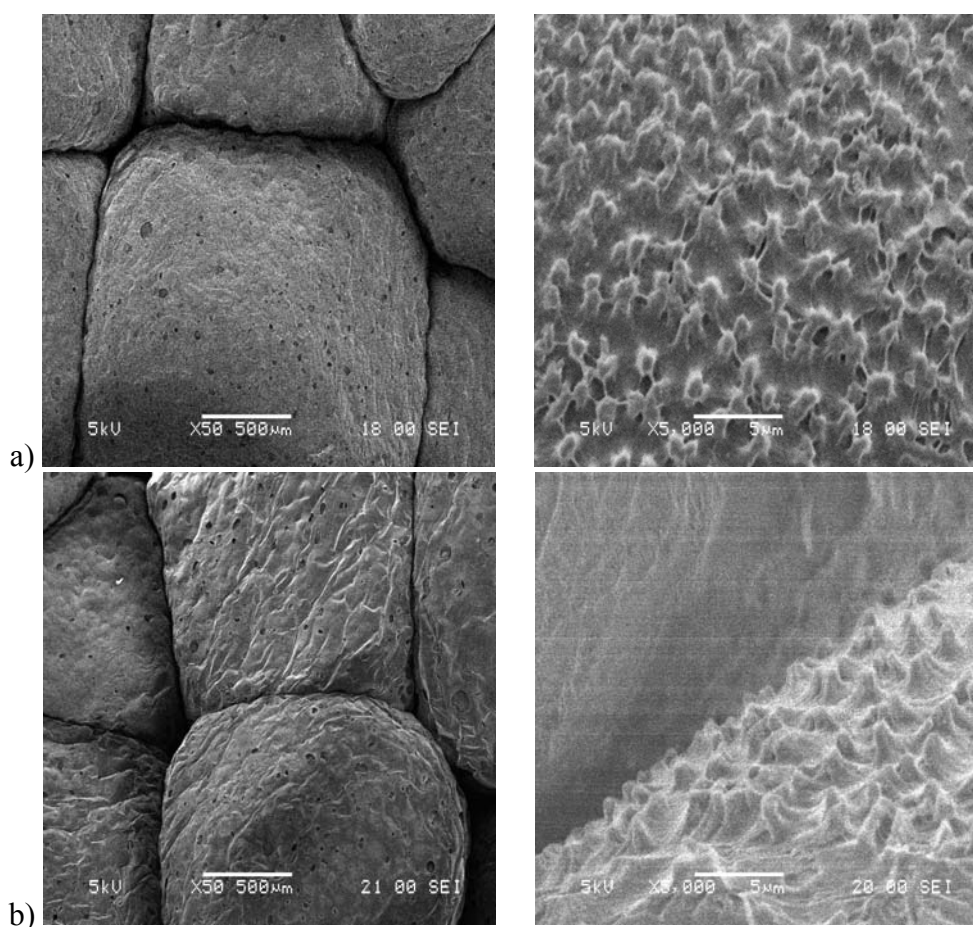


Figure III-21 : Dalle PS₂ a) non exposée et b) exposée à l'ozone vue au MEB

Une dégradation d'un co-polymère constitué de polystyrène et de polyisoprène a été observée par Collins et al. [2003] par mesure de la topographie lors de différentes périodes d'exposition à l'ozone. Une minoration de la morphologie de surface du co-polymère après 25 minutes d'exposition à l'ozone apparaît encore plus marquée entre 50 et 80 minutes.

2.2.1.a) Réactions globales

♦ Comparaison des émissions

La Figure III-22 présente les COV et les aldéhydes (*identifiés en GC/MS) émis par la dalle polystyrène PS₂ pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone.

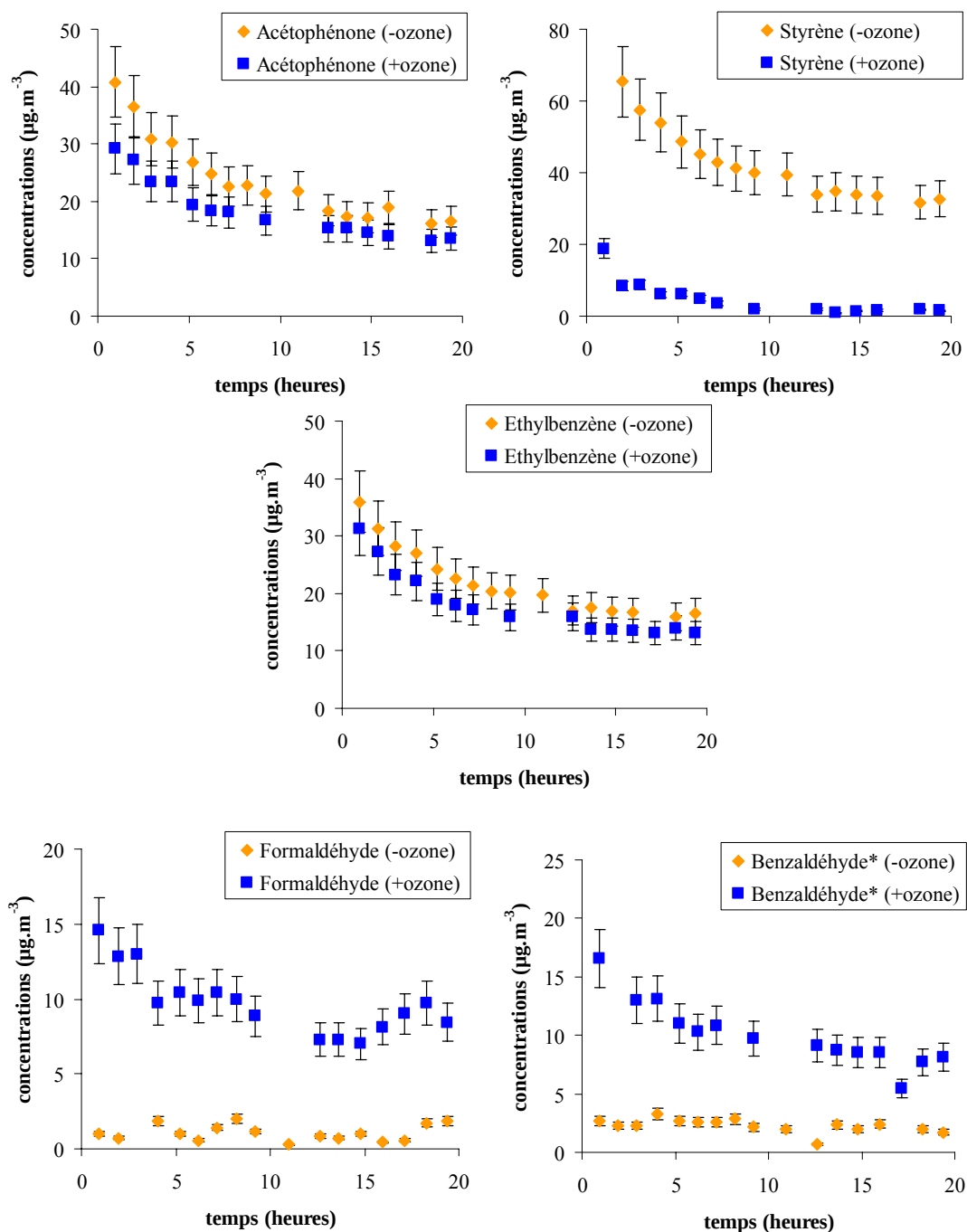


Figure III-22 : Influence de l'ozone sur les COV et les aldéhydes émis par la dalle PS₂

La présence d'ozone entraîne une diminution des concentrations des trois COV majoritaires. Pour l'acétophénone et l'éthylbenzène, les diminutions sont faibles mais significatives, respectivement égales à 22% et à 17%. Par contre, la diminution des concentrations de styrène est nettement plus importante et atteint plus de 90% lorsque la dalle PS₂ est exposée à l'ozone. Que le matériau soit ou non exposé à l'ozone, la cinétique d'émission de ces trois composés est caractérisée par une décroissance constante au cours des 20 heures de prélèvements, mais qui se ralentit à partir de 5 heures.

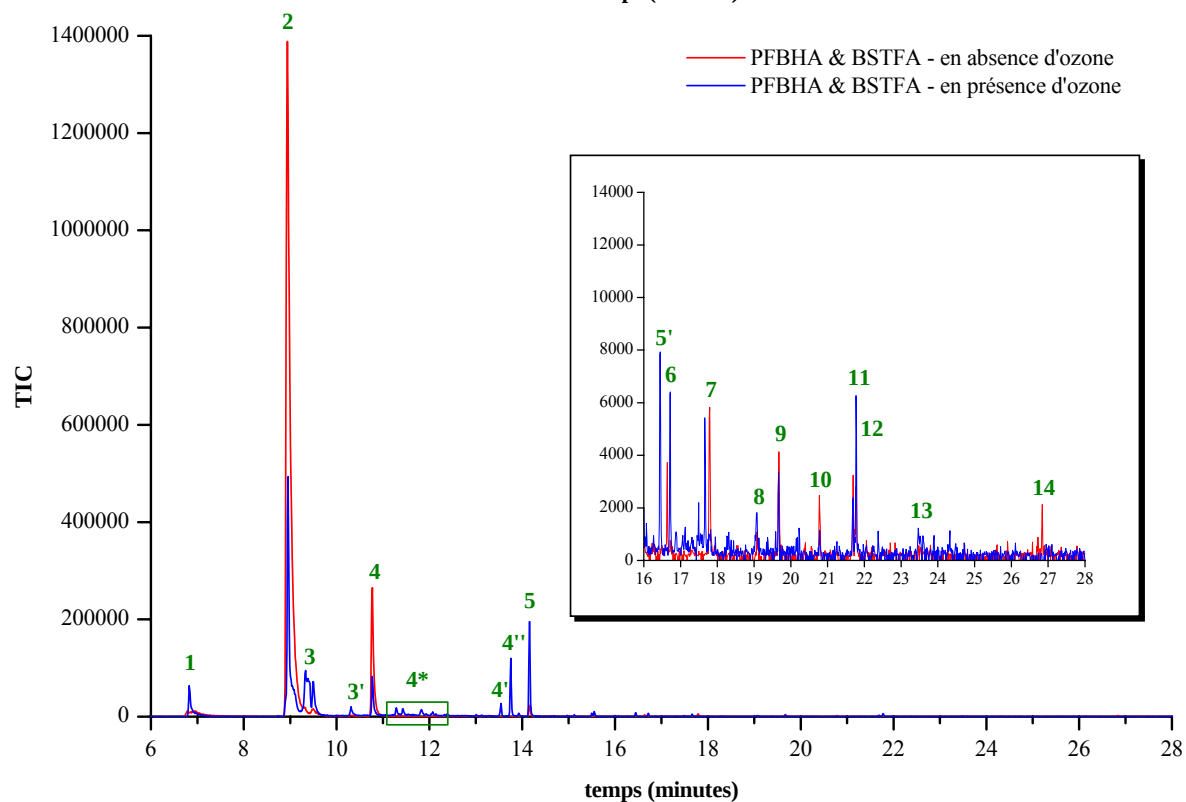
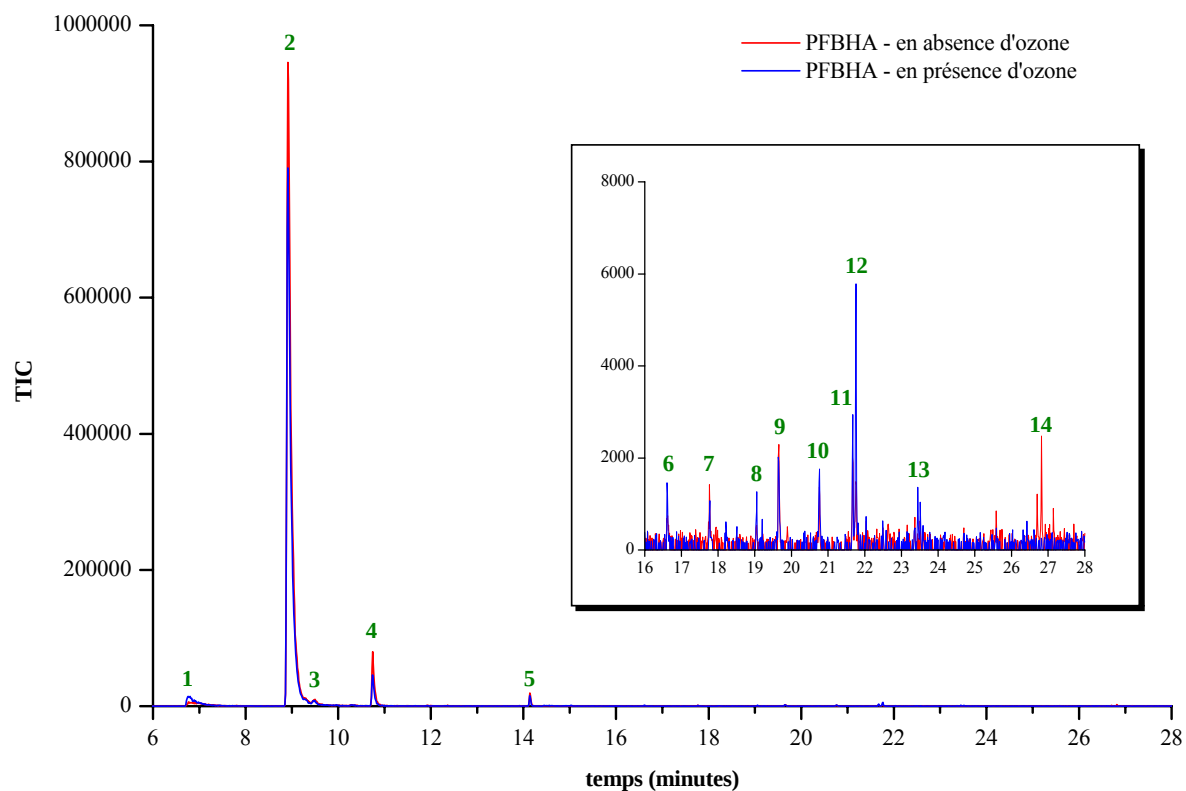
La plupart des aldéhydes sont détectés à des concentrations relativement faibles, et seuls le formaldéhyde et le benzaldéhyde sont détectés à des concentrations significatives. La cinétique des émissions de ces deux aldéhydes est relativement stable au cours du temps. Au contraire des COV, la présence d'ozone entraîne une augmentation des concentrations avec des niveaux 10 fois supérieurs pour le formaldéhyde et le benzaldéhyde. La cinétique d'émission des aldéhydes en présence d'ozone se caractérise par une décroissance régulière. En dehors des ces aldéhydes, des concentrations notables de nonanal et de décanal comprises entre 5 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sont également observées, uniquement en présence d'ozone, avec un profil d'émission présentant une décroissance régulière.

♦ *Identification de sous-produits et produits de réactions*

Un prélèvement en milieu liquide a été réalisé afin d'identifier des sous-produits et des produits de réaction (Chapitre II). La Figure III-23 présente les chromatogrammes obtenus.

Pour les chromatogrammes issus de la simple dérivation, plusieurs pics dont celui du formaldéhyde, de l'acétone, de l'acétaldéhyde, du glycoaldéhyde, du propionaldéhyde et d'un composé inconnu, apparaissent lors des deux prélèvements. Des différences sont toutefois observées entre les deux prélèvements. Ainsi, un groupement de pics (n°14) est noté en absence d'ozone uniquement tandis que plusieurs pics (n°6, 8, 10, 11, 12 et 13) sont détectés en présence d'ozone uniquement. Parmi ces pics détectés, un hydrocarbonyl insaturé à 4 atomes de carbone et de poids moléculaire égal à 74, le p-tolualdéhyde et le méthylglyoxal et le glyoxal sont identifiés. Que l'échantillon soit ou non exposé à l'ozone, l'aire du pic correspondant au PFBHA est sensiblement identique et une comparaison quantitative est donc possible mais ne met pas en évidence de différences significatives.

Pour le chromatogramme issu de la double dérivation, des informations supplémentaires apparaissent, en particulier en présence d'ozone. En effet, plusieurs pics (3', 4', 4'' et 5') ou groupements de pics (4*), non identifiés, apparaissent uniquement en présence d'ozone. De plus, la détection de l'acétaldéhyde et du glycoaldéhyde est plus nette pour le prélèvement en présence d'ozone lors de la double dérivation. Une étude quantitative n'est pas possible compte tenu de l'écart important observé pour les aires du pic de PFBHA.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 4 : acétone – 3', 4*, 4' et 4'' : *ni* –
 5 : glycoaldéhyde – 5' et 6 : *ni* – 7 : propionaldéhyde – 8 : hydrocarbonyl insaturé C₄ (pm 86) –
 9 : *ni* – 10 : p-tolualdéhyde – 11 et 12 : *ni* – 13 : méthylglyoxal/glyoxal – 14 : *ni*

(*ni* : non identifié)

Figure III-23 : Chromatogrammes de la dalle PS₂ après simple et double dérivations
 (réactions globales)

2.2.1.b) Réactions en phase homogène

♦ Comparaison des émissions

Les COV et les aldéhydes émis par la dalle PS₂ et mesurés pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone sont présentés sur la Figure III-24.

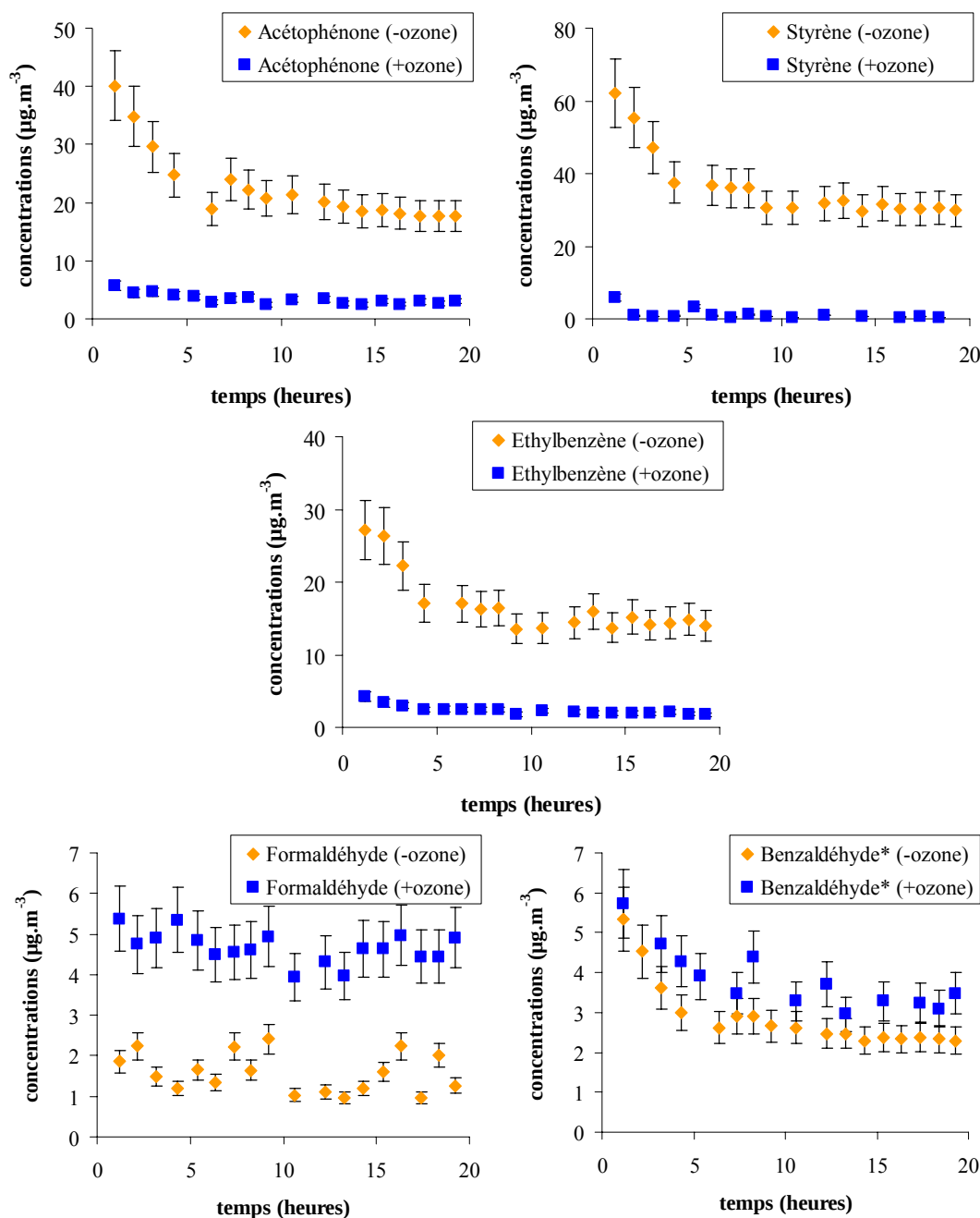


Figure III-24 : Influence de l'ozone sur les COV et aldéhydes émis par la dalle PS₂

Tout comme lors de l'étude des réactions globales, les principaux COV identifiés sont l'acétophénone, l'éthylbenzène et le styrène avec une cinétique d'émission caractérisée par une rapide décroissance durant les dix premières heures tendant vers une valeur constante.

En présence d'ozone, ces COV sont encore retrouvés mais à des niveaux de concentrations nettement inférieurs. En effet, les concentrations mesurées en présence d'ozone sont respectivement comprises entre 6 et 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'acétophénone et entre 4 et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'éthylbenzène. La diminution du styrène est encore plus importante avec des concentrations inférieures à 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observées après 2 heures d'exposition à l'ozone de la dalle PS₂.

Le cumène, le cyclopropylbenzène, le o-éthyltoluène, le o-méthylstyrène, le p-éthyltoluène, le p-méthylstyrène et le propylbenzène sont également détectés avec des concentrations relativement constantes au cours du temps et comprises entre 2 et 5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, mais uniquement lorsque le matériau n'est pas exposé à l'ozone. La présence d'ozone entraîne en effet la disparition de ces autres COV.

Les principaux aldéhydes identifiés en absence d'ozone le formaldéhyde et le benzaldéhyde (*identifié en GC/MS) sont identiques à l'étude des interactions globales. Pour le formaldéhyde, les concentrations détectées sont relativement faibles avec des valeurs mesurées inférieures à 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que les concentrations de benzaldéhyde sont inférieures à 6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En présence d'ozone, les émissions de formaldéhyde sont supérieures avec des concentrations comprises entre 4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et 6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Une légère augmentation des concentrations de benzaldéhyde est également observée. Quel que soit le type d'exposition, les profils d'émissions des aldéhydes sont semblables. Pour le formaldéhyde, les concentrations mesurées sont relativement stables au cours de l'essai tandis que celles de benzaldéhyde présentent une décroissance régulière.

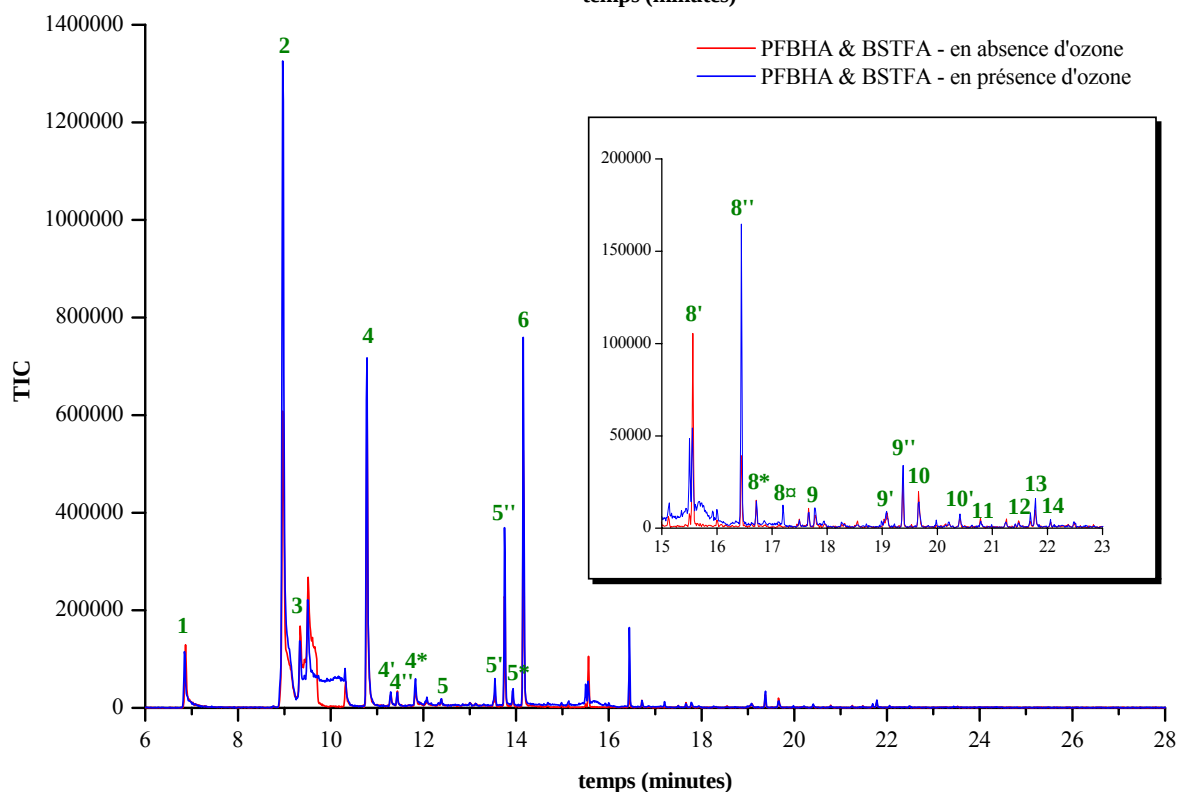
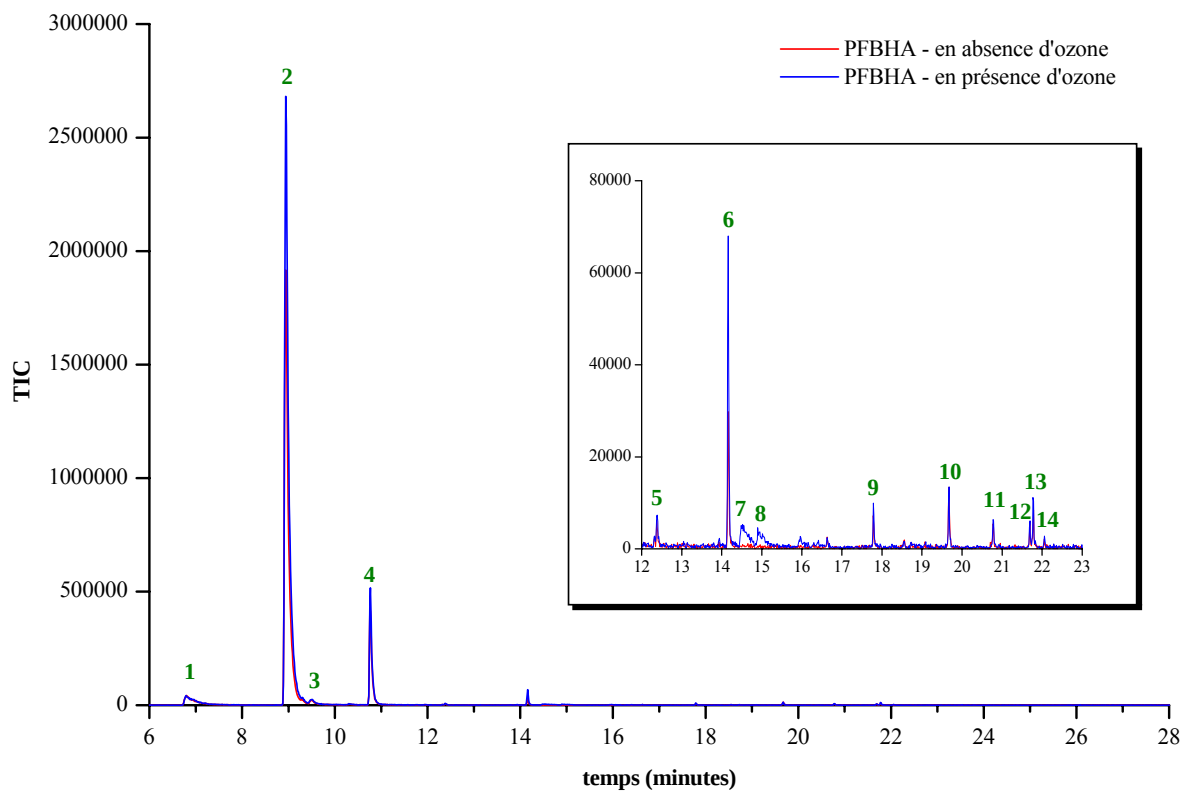
Les niveaux de formaldéhyde et de benzaldéhyde observés en présence d'ozone lors de l'étude des réactions en phase homogène sont inférieurs aux niveaux notés lors des réactions globales.

♦ Identification de sous-produits et produits de réaction

Un prélèvement en milieu liquide a été réalisé et la Figure III-25 présente les chromatogrammes obtenus après simple et double dérivations.

Les chromatogrammes issus de la simple dérivation présentent peu de pics néanmoins plusieurs composés sont identifiés et notamment le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, le propionaldéhyde et le p-tolualdéhyde. En présence d'ozone, des différences apparaissent et de nouveaux pics (n°6, 7, 8) et groupements de pics (n°12, 13, 14) sont détectés parmi lesquels se retrouve le glycoaldéhyde. De plus, du point de vue quantitatif, les aires des pics observés en présence d'ozone semblent plus importantes.

Pour les chromatogrammes issus de la double dérivation, des informations supplémentaires apparaissent et de nouveau pics sont détectés pour les deux prélèvements. Ces pics sont relativement importants entre 11 et 14 minutes, avec notamment l'apparition très marquée de l'acétaldéhyde. Après 15 minutes, de nouveaux pics sont présents mais plus faiblement. Néanmoins, malgré ces informations, peu de différences sont observées selon l'exposition et seul le pic n°8□ est détecté en présence d'ozone uniquement.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 4 : acétone – 4', 4'', 4*, 5, 5', 5'', 5* : ni –
 6 : glycoaldéhyde – 7, 8, 8', 8'', 8*, 8α : ni – 9 : propionaldéhyde – 9', 9'' : ni – 10, 10' : ni –
 11 : p-tolualdéhyde – 12, 13, 14 : ni (ni : non identifié)

Figure III-25 : Chromatogrammes de la dalle PS₂ après simple et double dérivation
 (réactions homogènes seules)

2.2.1.c) Contribution des réactions en phase homogène et en phase hétérogène

♦ *Origine des composés observés*

Lors de l'étude des réactions globales de l'ozone sur la dalle PS₂, une diminution très importante des émissions de styrène a été observée. Les concentrations d'acétophénone et d'éthylbenzène décelées ont également été plus faibles. Une importante diminution des émissions de styrène, mais également d'acétophénone et de styrène a été retrouvée lors de l'étude des réactions homogènes. Ainsi, seul le styrène a présenté un comportement sensiblement identique pour les deux études. La réaction de l'ozone en phase homogène sur ce composé est donc encore effective lors des réactions globales.

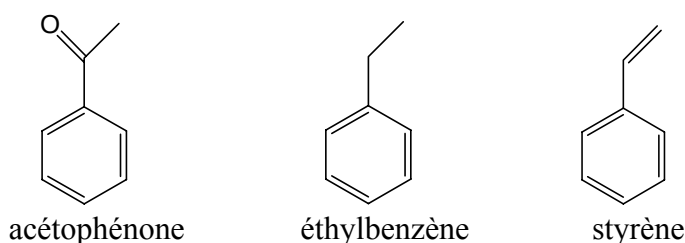
Une compétition entre les réactions en phase homogène et les réactions en phase hétérogène est mise en évidence. La réaction de l'ozone en phase hétérogène sur la dalle PS₂ inhibe certaines réactions en phase homogène et seule une ozonolyse du styrène semble encore observée. Les réactions de l'ozone sur l'acétophénone et l'éthylbenzène ne sont plus retrouvées.

Lors des deux essais, une augmentation des concentrations de formaldéhyde et de benzaldéhyde est apparue en présence d'ozone, mais pour ce dernier les gains observés ne sont pas semblables. En effet, lors de l'étude des réactions homogènes seules, la production de benzaldéhyde est restée très limitée. Ainsi, le benzaldéhyde semble provenir majoritairement de réactions en phase hétérogène. Pour le formaldéhyde, les deux types de réactions sont responsables de l'augmentation de concentrations observées.

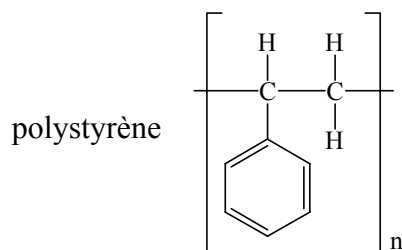
Enfin, les chromatogrammes issus des méthodes de dérivation ont fait apparaître un nombre de pics plus important lors des réactions homogènes seules confirmant ainsi l'impact négatif de la réactivité hétérogène sur la réactivité homogène lorsque les deux types de réactions sont possibles.

♦ *Mécanismes de réactions envisagés*

Les formules chimiques de trois COV susceptibles de subir une ozonolyse sont illustrés ci-dessous :



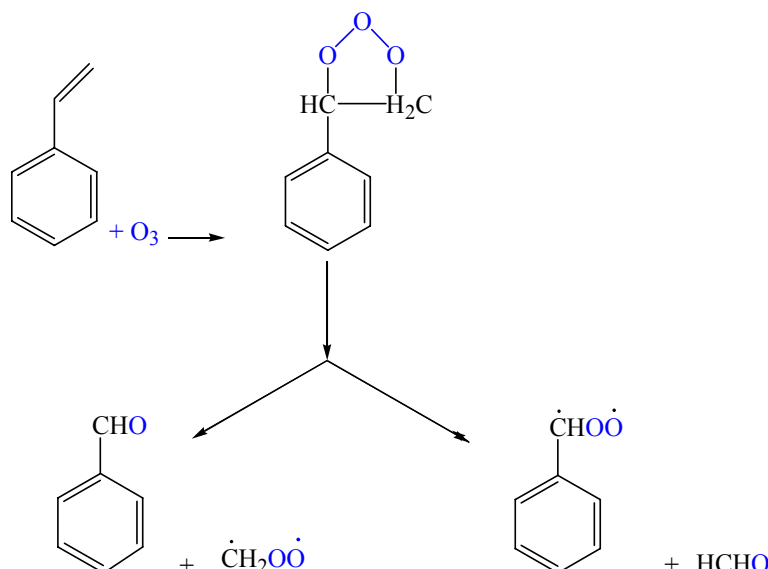
La dalle PS₂ est un bloc de polystyrène expansé moulé sous la forme d'une plaque de faible épaisseur. Le polystyrène est issu d'une polymérisation radicalaire du styrène conduisant à une chaîne d'hydrocarbures associés à des groupements phényles et reliés entre eux par des liaisons carbonées. Le polymère ainsi formé est présenté ci-dessous :



Généralement, un polymère présente des défauts de polymérisation entraînant des émissions résiduelles de styrène. La libération du monomère styrène est également observée lors de l'oxydation du polystyrène [Mailhot et Gardette, 1992]. Les émissions d'éthylbenzène et d'acétophénone peuvent être liées à des adjuvants de polymérisation et/ou de fabrication.

La molécule de styrène possède une double liaison carbone – carbone exocyclique susceptible d'être la cible d'une attaque par l'ozone. Cette liaison particulière est la plus facilement réactive avec l'ozone, par comparaison à une double liaison carbone – carbone endocyclique et à une double liaison carbone – oxygène, présente dans les deux autres molécules. Du point de vue de la structure chimique, le styrène apparaît donc comme l'espèce pouvant réagir le plus facilement avec l'ozone. Lors de réactions en phase homogène et hétérogène, la concentration d'ozone consécutive au dépôt d'ozone sur la dalle PS₂ n'est probablement plus suffisante pour rendre possible les réactions en phase homogène impliquant l'éthylbenzène et l'acétophénone. Au contraire, la seule présence des réactions en phase homogène conduit à un niveau d'ozone moins diminué et des réactions d'ozonolyse des trois COV sont alors observées. Compte tenu des précédents résultats, une ozonolyse du styrène est donc envisagée lors d'une exposition à l'ozone de la dalle PS₂.

La constante de réaction de l'ozone et du styrène est évaluée à $1,4 \cdot 10^{-4} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ [Atkinson et al., 1995]. D'après la littérature [Tuazon et al., 1993], les principaux produits issus de la réaction entre l'ozone et ce composé sont le formaldéhyde et le benzaldéhyde avec des rendements de formation de $37 \pm 5\%$ et $41 \pm 5\%$, respectivement. Le mécanisme d'ozonolyse du styrène est détaillé ci-après :



Lors de l'étude en banc d'exposition, la présence de formaldéhyde et de benzaldéhyde a été observée et pourrait être issue d'une ozonolyse du styrène. Les rendements de formation de ces deux composés sont différents des observations de Tuazon et al. [1993]. Lors de l'étude de la réactivité homogène seule, ces rendements sont de 219% pour le formaldéhyde et 35% pour le benzaldéhyde.

Les réactions en phase hétérogène de l'ozone sur la dalle PS₂ sont majoritairement responsables de la disparition d'ozone observée et de l'augmentation des émissions de formaldéhyde et surtout de benzaldéhyde. Des réactions en phase homogène sont également impliquées, notamment avec le styrène, même si leurs contributions restent faibles.

La Figure III-26 résume l'ensemble des réactions observées entre l'ozone et la dalle PS₂. Les émissions de référence sont figurées en vert tandis que l'action de l'ozone est symbolisée par des flèches bleues. Enfin, l'épaisseur des flèches traduit l'importance de la réaction dans la disparition d'ozone, estimée d'après les observations des deux essais.

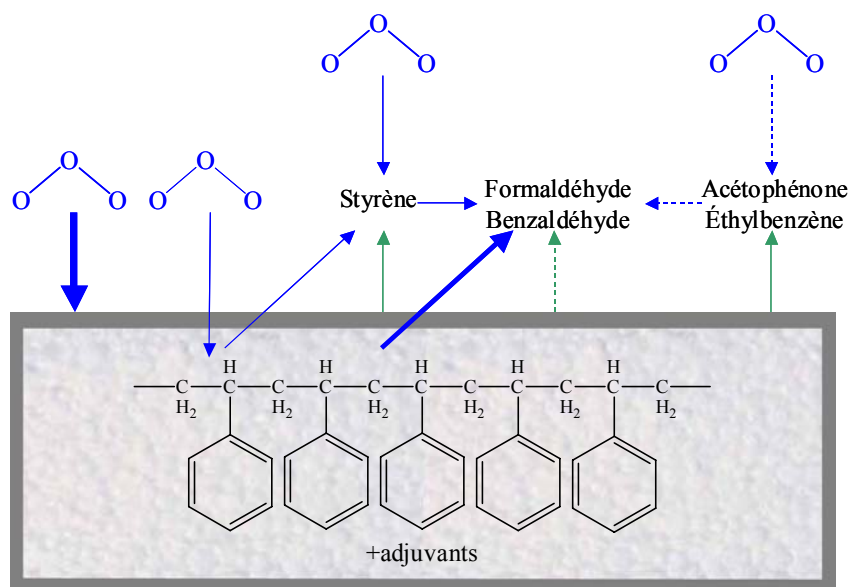


Figure III-26 : Synthèse des réactions observées entre l'ozone et la dalle PS_2

2.2.2. INFLUENCE DE L'OZONE SUR LA MOQUETTE ENVERS SBR₂

2.2.2.a) Réactions globales

♦ Comparaison des émissions

La Figure III-27 présente les émissions de la moquette envers SBR₂ mesurées pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone.

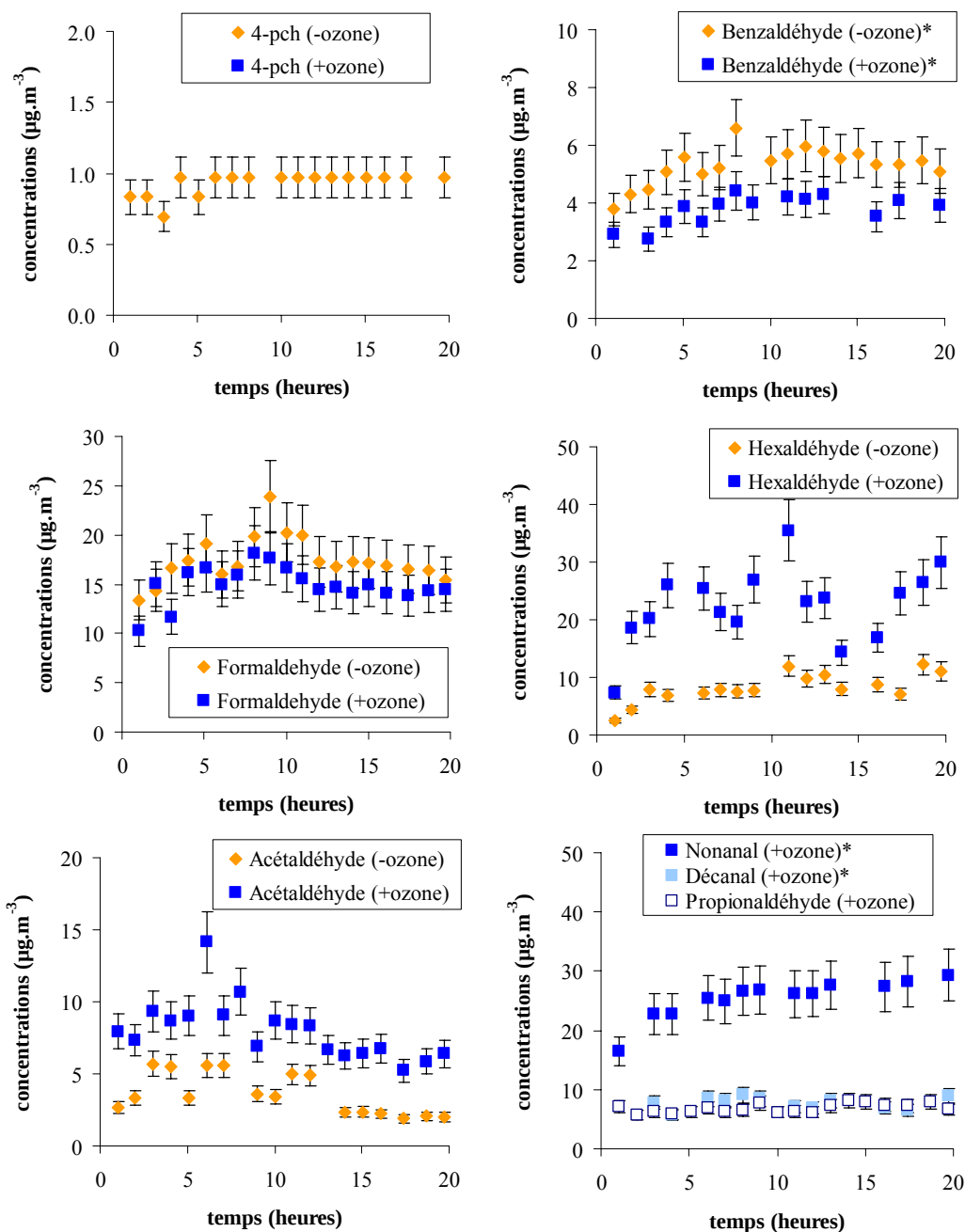


Figure III-27 : Influence de l'ozone sur les émissions et sur la moquette envers SBR₂ (*aldéhydes quantifiés en GC/MS)

Les COV émis par la moquette envers SBR₂ sont relativement peu nombreux et peu de composés sont mesurés à des concentrations supérieures à 1 µg·m⁻³. Seul le 4-phénylcyclohexène (4-pch), composé fréquemment émis par les moquettes [Morrison, 1999], est détecté à une concentration proche de 1 µg·m⁻³. L'évolution des concentrations de ce composé montrent une stabilité des émissions au cours du temps, en particulier à partir de 6 heures après le début de l'essai.

En ce qui concerne les aldéhydes émis par la moquette envers SBR₂, les concentrations mesurées sont inférieures à 10 µg·m⁻³. Les principaux composés identifiés sont le formaldéhyde, le benzaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'hexaldéhyde avec des concentrations moyennes sur la période de mesure de 5 µg·m⁻³, 6 µg·m⁻³ et 4 µg·m⁻³. La cinétique d'émission de ces aldéhydes ne laisse pas apparaître de tendance très marquée.

En présence d'ozone, le 4-pch n'est plus détecté et les émissions des trois aldéhydes précédents sont supérieures avec des concentrations multipliées par un facteur 3 pour l'acétaldéhyde et l'hexaldéhyde. De plus, l'apparition de nouveaux aldéhydes est également observée et notamment le nonanal (>20 µg·m⁻³), le décanal et le propionaldéhyde (>5 µg·m⁻³).

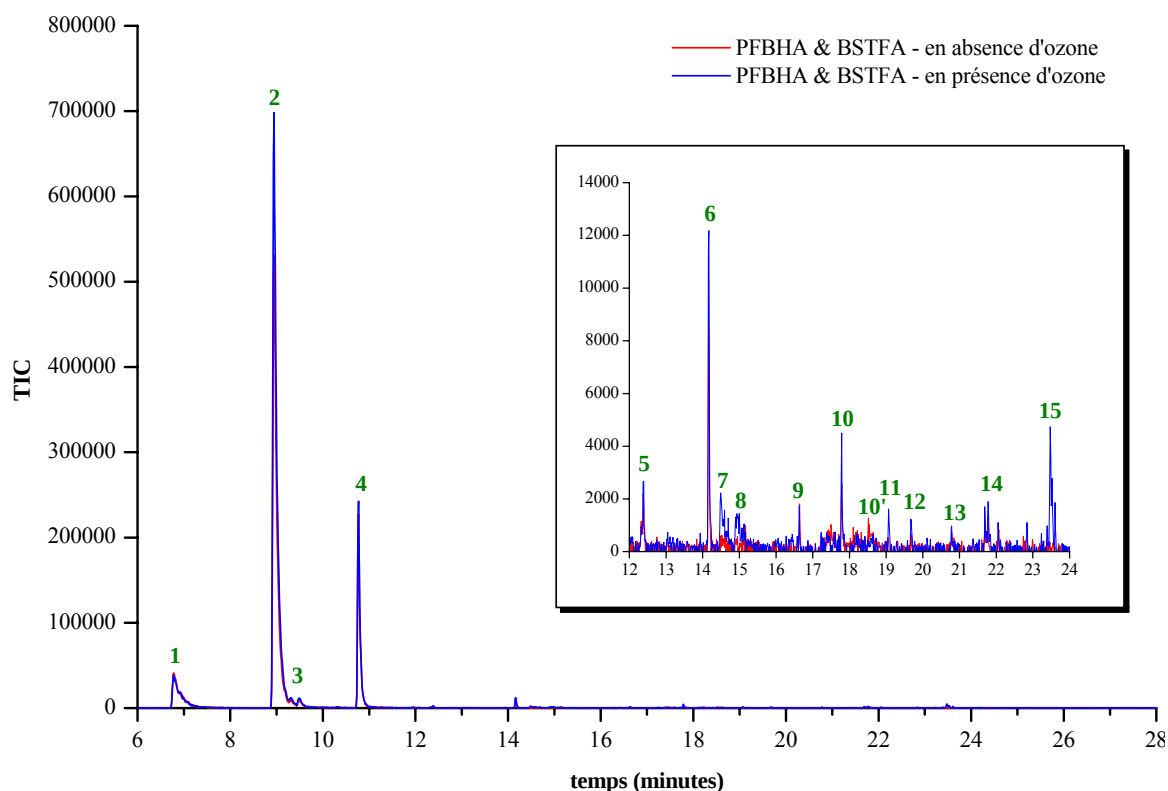
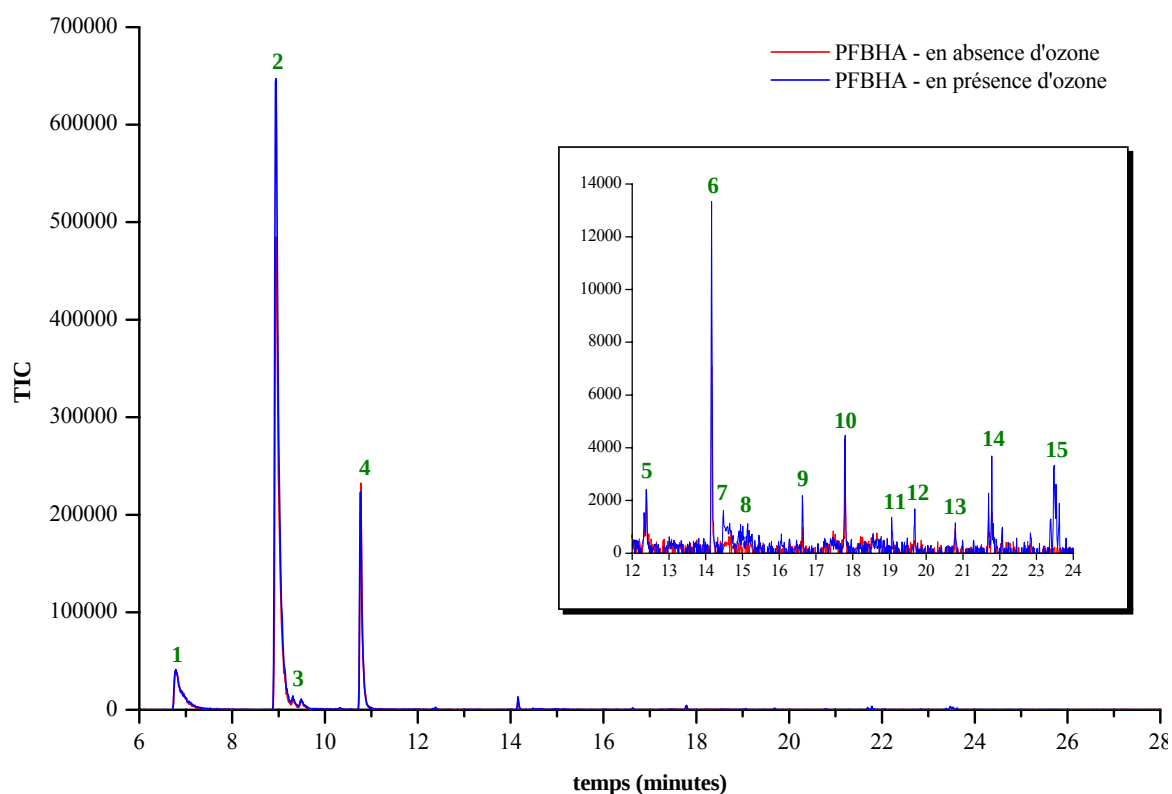
D'autres aldéhydes sont également détectés lors des essais à des niveaux de concentrations compris entre 5 µg·m⁻³ et 10 µg·m⁻³ (formaldéhyde, isovaléraldéhyde, valéraldéhyde) mais l'ozone semble avoir peu d'influence sur les émissions de ces composés.

♦ *Identification de sous-produits et produits de réaction*

Pour la moquette envers SBR₂, un prélèvement en milieu liquide a également été réalisé afin d'identifier des sous-produits et produits de réaction (Chapitre II). La Figure III-28 présente les chromatogrammes obtenus après simple et double dérivation.

Pour les chromatogrammes issus de la simple dérivation, plusieurs pics sont communs aux deux prélèvements. Parmi ces pics, sont identifiés le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, et le bis-cyclohexane. D'autres pics (n°6 à 15) sont détectés uniquement en présence d'ozone et notamment le glycoaldéhyde, l'hydroxyacétone, le propionaldéhyde, un hydrocarbonyl insaturé en C₄ de poids moléculaire 86 et le p-tolualdéhyde.

Pour les chromatogrammes issus de la double dérivation, peu d'informations supplémentaires par rapport aux chromatogrammes de la simple dérivation apparaissent mis à part un pic (n°10') détecté en absence d'ozone uniquement mais non identifié. D'un point de vue quantitatif, pour les deux prélèvements réalisés en présence d'ozone, les pics présentent des aires plus importantes.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 4 : acétone – 5 : *ni* – 6 : bis-cyclohexane –
 7 : glycoaldéhyde – 8 : hydroxyacétone – 9 : *ni* – 10 : propionaldéhyde – 10' : *ni* –
 11 : hydrocarbonyl insaturé C₄ (pm 86) – 12 : *ni* – 13 : p-tolualdéhyde – 14 : *ni* – 15 : *ni*

(*ni* : non identifié)

Figure III-28 : Chromatogrammes de la moquette envers SBR₂, après simple et double dérivations (réactions globales)

2.2.2.b) Réactions en phase homogène

♦ *Comparaison des émissions*

Les émissions de la moquette envers SBR_2 mesurées pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone sont présentées sur la Figure III-29. Les prélèvements sur cartouches DNPH n'ont pu être exploités.

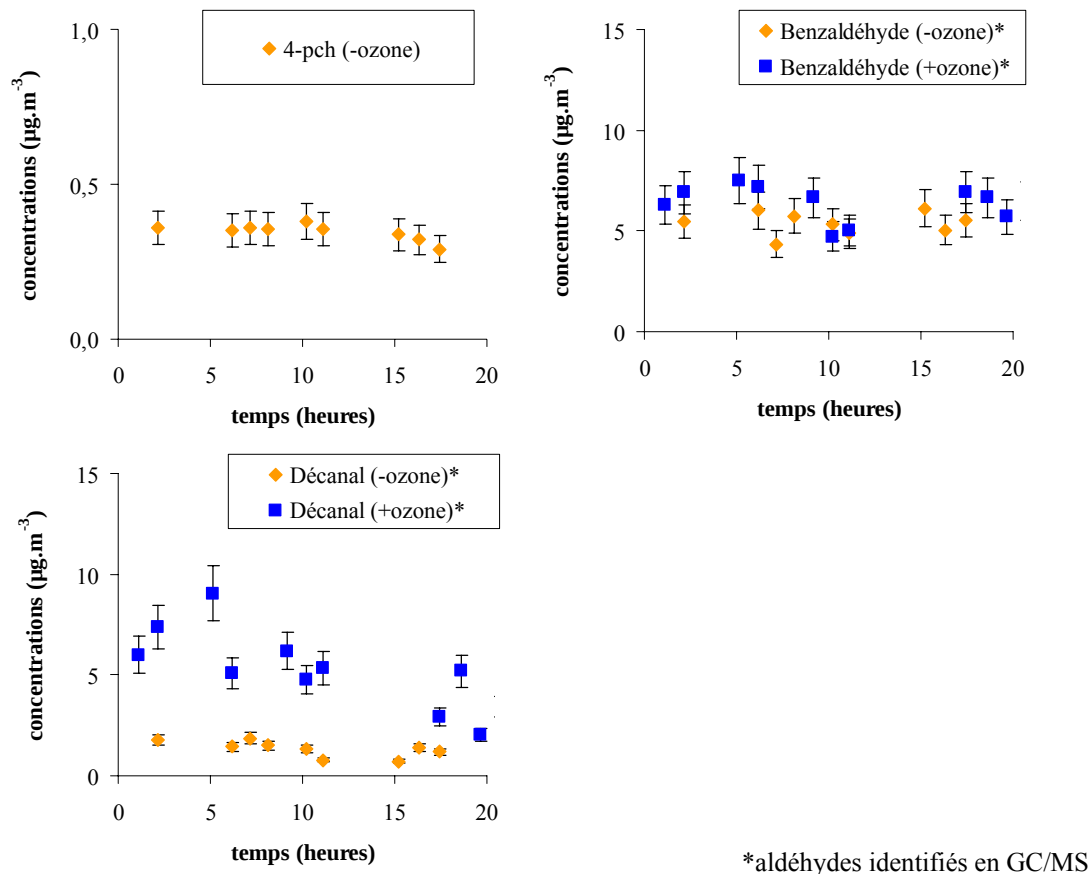


Figure III-29 : Influence de l'ozone sur les composés émis par la moquette envers SBR_2

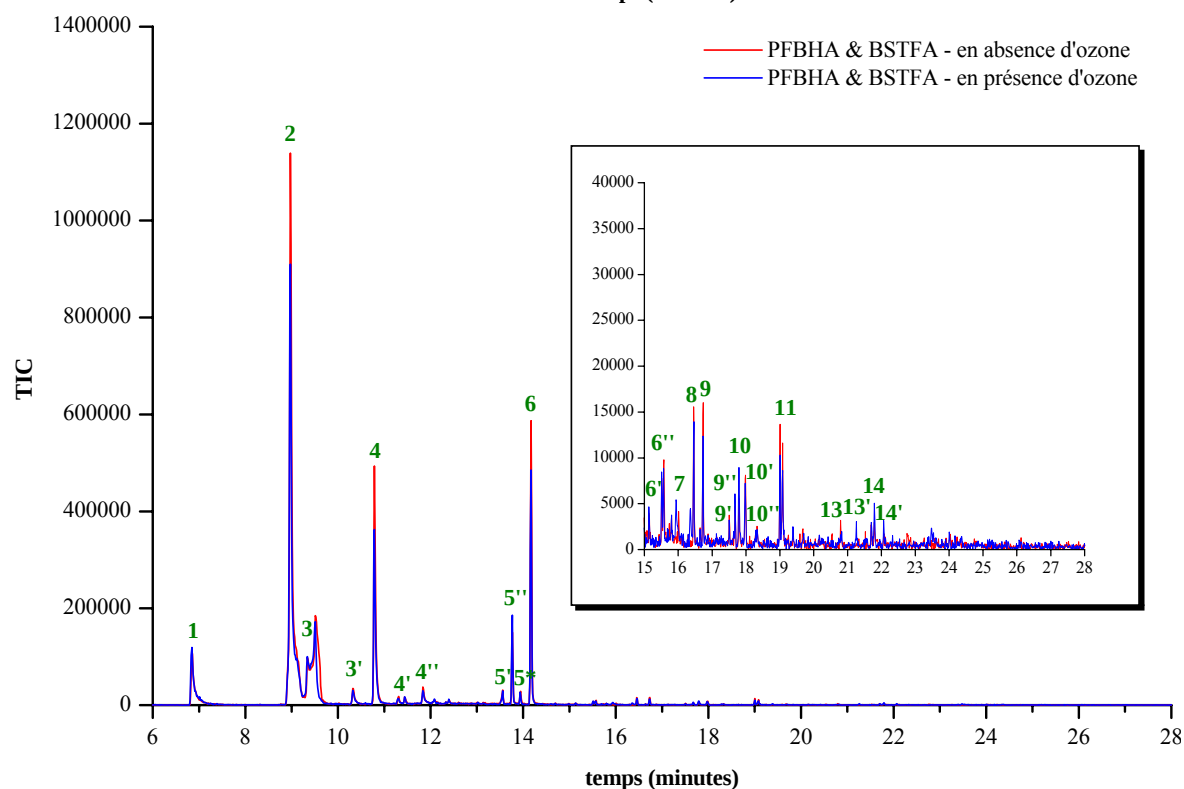
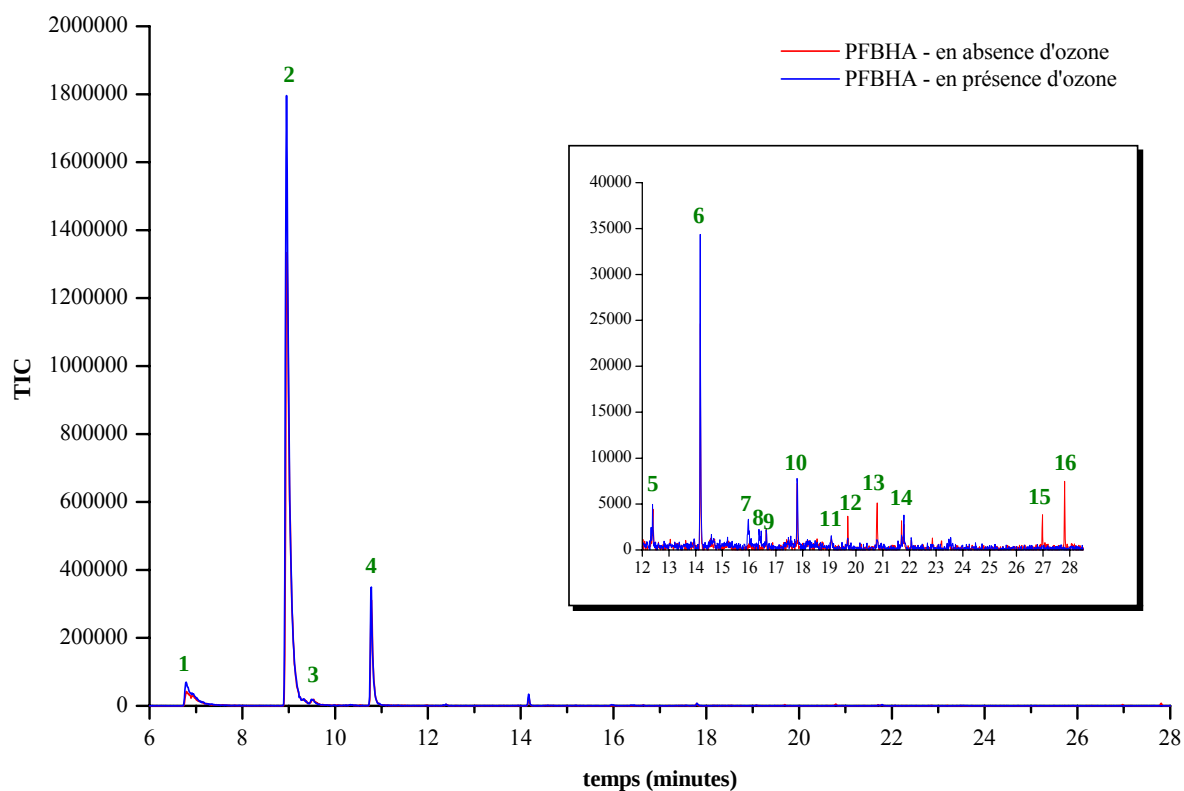
En absence d'ozone, les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse par GC/MS sont relativement peu chargés. Tout comme lors des réactions globales, le 4-pch est détecté et les concentrations mesurées sont légèrement inférieures à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les aldéhydes majoritairement identifiés sont le benzaldéhyde et le décanal, avec des concentrations inférieures à $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement. En présence d'ozone, le 4-pch n'est plus identifié tandis que le benzaldéhyde ne semble pas modifié. Au contraire, les concentrations de décanal sont supérieures avec des valeurs supérieures à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ durant la première moitié de l'essai. Quelque soit le type d'exposition, les profils d'émissions des composés sont semblables et caractérisés par une homogénéité pour le décanal et une décroissance à partir de 5 heures pour le benzaldéhyde.

♦ *Identification des sous-produits et produits de réaction*

Pour la moquette envers SBR_2 , un prélèvement en milieu liquide a également été réalisé. La Figure III-30 présente les chromatogrammes obtenus après simple et double dérivation.

Pour les chromatogrammes issus de la simple dérivation, des différences sont observées entre les prélèvements. Ainsi, en absence d'ozone les pics n° 12, 13, 15, 16 sont détectés tandis qu'en présence d'ozone sont identifiés le bis-cyclohexane, un hydroxycarbonyl insaturé en C_4 (pm 86) et le propionaldéhyde ainsi qu'un groupe de pics non identifiés à 16,5 minutes.

Pour les chromatogrammes issus de la double dérivation, peu d'informations supplémentaires apparaissent même si l'apparition de l'acétaldéhyde est notée.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 3' : *ni* – 4 : acétone – 4', 4'', 5, 5', 5'', 5* : *ni* –
 6 : bis-cyclohexane – 6', 6'', 7, 8, 9, 9', 9'' : *ni* – 10 : propionaldéhyde – 10', 10'' : *ni* –
 11 : hydrocarbonyl insaturé C₄ (pm 86) – 12 : *ni* – 13 : p-tolualdéhyde – 13', 14, 14' : *ni* – 15, 16 : *ni*
 (*ni* : non indentifié)

Figure III-30 : Chromatogrammes de la moquette envers SBR₂, après simple et double dérivations
 (réactions homogènes seules)

2.2.2.c) Contribution des réactions en phase hétérogène et en phase homogène

Une disparition du 4-pch a été observée en présence d'ozone lors des réactions homogènes mais également lors des réactions globales. Une réaction entre l'ozone et ce composé en phase homogène est donc possible, et ne semble pas inhibée par la prédominance des réactions hétérogènes.

La molécule de 4-pch, contient plusieurs doubles liaisons susceptibles de servir de site d'attaque à l'ozone. La constante de réaction de l'ozone sur le 4-pch, établie par Morrison [1999] en petite chambre d'essai, est égale à $1,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, soit une vitesse trois fois inférieure à la valeur déterminée par Weschler et al. dans une chambre de 20 m^3 [1992b] qui est de $4,8 \cdot 10^{-3} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Toutefois, les niveaux de concentrations de 4-pch ($\sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) observés en banc d'exposition contrôlée sont relativement faibles et la détection des produits de réaction de l'ozonolyse du 4-pch est donc limitée.

Lors de l'étude des réactions globales, l'hexaldéhyde, l'acétaldéhyde, le décanal et le nonanal ont été détectés en concentrations supérieures en présence d'ozone. Lors de l'étude des réactions homogènes, seuls les aldéhydes identifiés en GC/MS étaient disponibles et les concentrations de décanal sont apparues nettement inférieures en présence d'ozone. Compte tenu de ces éléments, une hypothèse concernant l'origine de ces aldéhydes est émise. Des processus hétérogènes de l'ozone sur la moquette envers SBR_2 pourraient expliquer la production d'hexaldéhyde, d'acétaldéhyde et de nonanal tandis que le décanal semble provenir de réactions en phase homogène.

Weschler et al. [1992b] ont suggéré une origine de ces aldéhydes liée au processus de fabrication des moquettes et plus particulièrement aux adjuvants utilisés. En effet, plusieurs étapes de fabrication des moquettes font intervenir des substances pouvant se retrouver dans le matériau fini et participer à sa réactivité avec l'ozone. Parmi ces étapes se trouvent la lubrification des fibres de moquettes nécessaire à leur tissage mécanique ainsi que les différents traitements de surface du matériau, comme par exemple les lavages par des huiles végétale sulfonées [Wingate, 1995]. Les adjuvants généralement rencontrés font apparaître des acides gras insaturés issus d'huiles végétales dans la composition du matériau.

Les réactions de l'ozone et de ces acides gras insaturés sont bien connues en milieu liquide puisque l'ozonation d'un tel composé permet de déterminer la position de l'insaturation par identification des produits de réaction [Gunstone et al., 1994]. En considérant les mécanismes et les produits de réaction de l'ozone similaires en solution et en phase gazeuse, l'ozonation de l'acide oléique (communément présent dans les huiles végétales et animales et utilisé dans l'imperméabilisation des textiles) conduit à la formation d'un ozonide semi-stable se décomposant en aldéhydes, et principalement en nonanal, et en acides avec des traces d'alcools, de peroxydes, d'hydrocarbures, de CO , de CO_2 et d' H_2 .

Parmi les huiles végétales fréquemment rencontrées dans les matériaux, se retrouvent également les huiles de lin, qui en plus de l'acide oléique sont constituées d'acides linolénoïque et linoléique.

Les produits d'ozonolyse envisagés pour ces trois acides ainsi que les produits d'oxydation observés par Salthammer [1999] sont regroupés dans le Tableau III-13. A partir de ces précédentes observations et des résultats de ses propres essais, Morrison [1999] a suggéré les huiles végétales comme constituants parents du précurseur à l'origine de l'émission d'aldéhydes par les moquettes exposées à l'ozone.

Tableau III-13 : Aldéhydes issus d’ozonolyse et d’oxydation des constituants de l’huile de lin

Constituants de l'huile de lin		
acide oléique ou 12-octadécadiénoïque	acide linoléique ou 9,12-octadécadiénoïque	acide linolénique ou 9,12,15-octadécadiénoïque
Aldéhydes envisagés lors d'une ozonolyse		
nonanal	hexaldéhyde ; 3-Nonénal	propionaldéhyde ; 3-hexénal ; 3,6-nonadiénal
Aldéhydes observés lors d'une oxydation		
heptanal ; octanal ; nonanal ; décanal ; 2-décanal	hexaldéhyde ; heptanal ; 2-heptenal ; octanal ; 2-octénal ; 2-nonénal ; 2-décénal ; 2,4-nonadiénal ; 2,4-décadiénal	2-penténal ; 2-hexénal ; 3-hHexénal ; 2-heptenal ; 2,4-heptediénal ; 1-pentèn-3-one

Plusieurs aldéhydes identifiés lors des réactions globales sont retrouvés dans le Tableau III-13 et notamment le nonanal, produit d'ozonation et d'oxydation de l'acide oléique, l'hexaldéhyde, produit d'ozonation et d'oxydation de l'acide linoléique et le propionaldéhyde, produit d'ozonation de l'acide linoléique.

Compte tenu des produits de réaction identifiés, la moquette envers SBR₂ semble donc posséder des huiles végétales dans sa composition susceptibles de réagir avec l’ozone et de conduire à l’émission d’aldéhydes. L’ozone agit dans le matériau sur ses constituants et seule une réactivité en phase hétérogène conduit à leur détection.

Les chromatogrammes issus des méthodes de dérivation font apparaître un nombre de pics plus important lors des réactions homogènes seules confirmant ainsi la prédominance de la réactivité hétérogène sur la réactivité homogène si les deux types de réactions sont possibles.

Les réactions en phase hétérogène de l’ozone sur la moquette envers SBR₂ sont majoritairement responsables de la disparition d’ozone observée. Les produits de réaction identifiés sont des aldéhydes de 3 à 10 atomes de carbone (C₃ – C₁₀). Des réactions en phase homogène sont également impliquées dans cette disparition et notamment avec le 4-pch, même si les produits issus de la réaction d’ozonolyse du composé ne sont pas identifiés. La Figure III-31 résume l’ensemble des réactions observées entre l’ozone et la moquette envers SBR₂. En vert, apparaissent les émissions de référence et en bleu l’action de l’ozone ; l’importance des réactions étant représentée par l’épaisseur de la flèche.

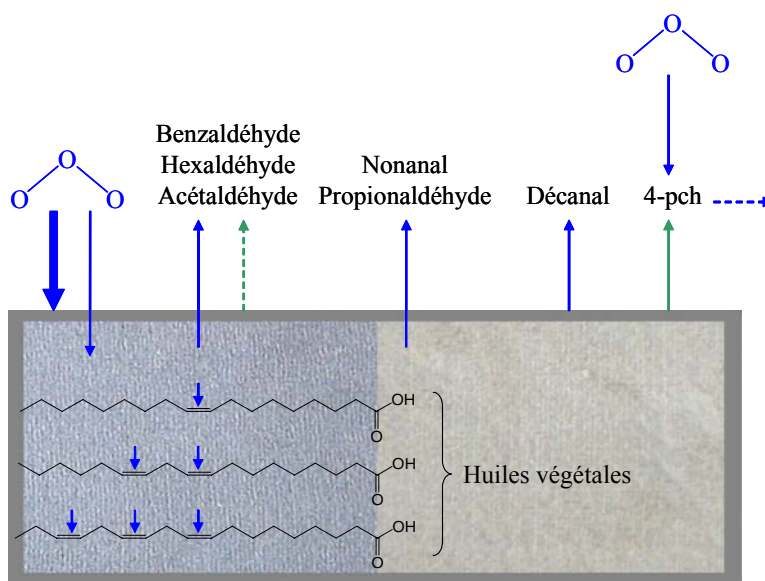


Figure III-31 : Synthèse des réactions observées entre l’ozone et la moquette SBR₂

2.2.3. INFLUENCE DE L'OZONE SUR LE LAMBRIS R

2.2.3.a) Réactions globales

♦ Comparaison des émissions

La Figure III-32 présente les COV émis par le lambris R et mesurés pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone et analysés par GC/MS.

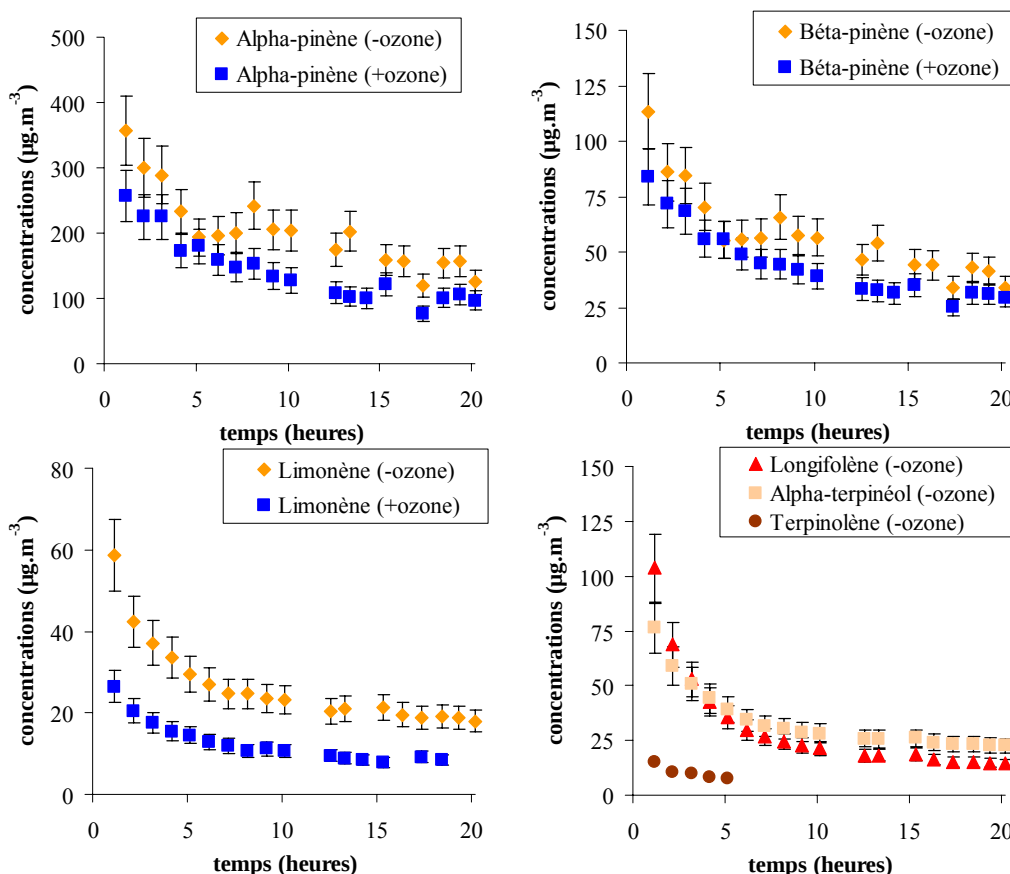


Figure III-32 : Influence de l'ozone sur les COV émis par le lambris R

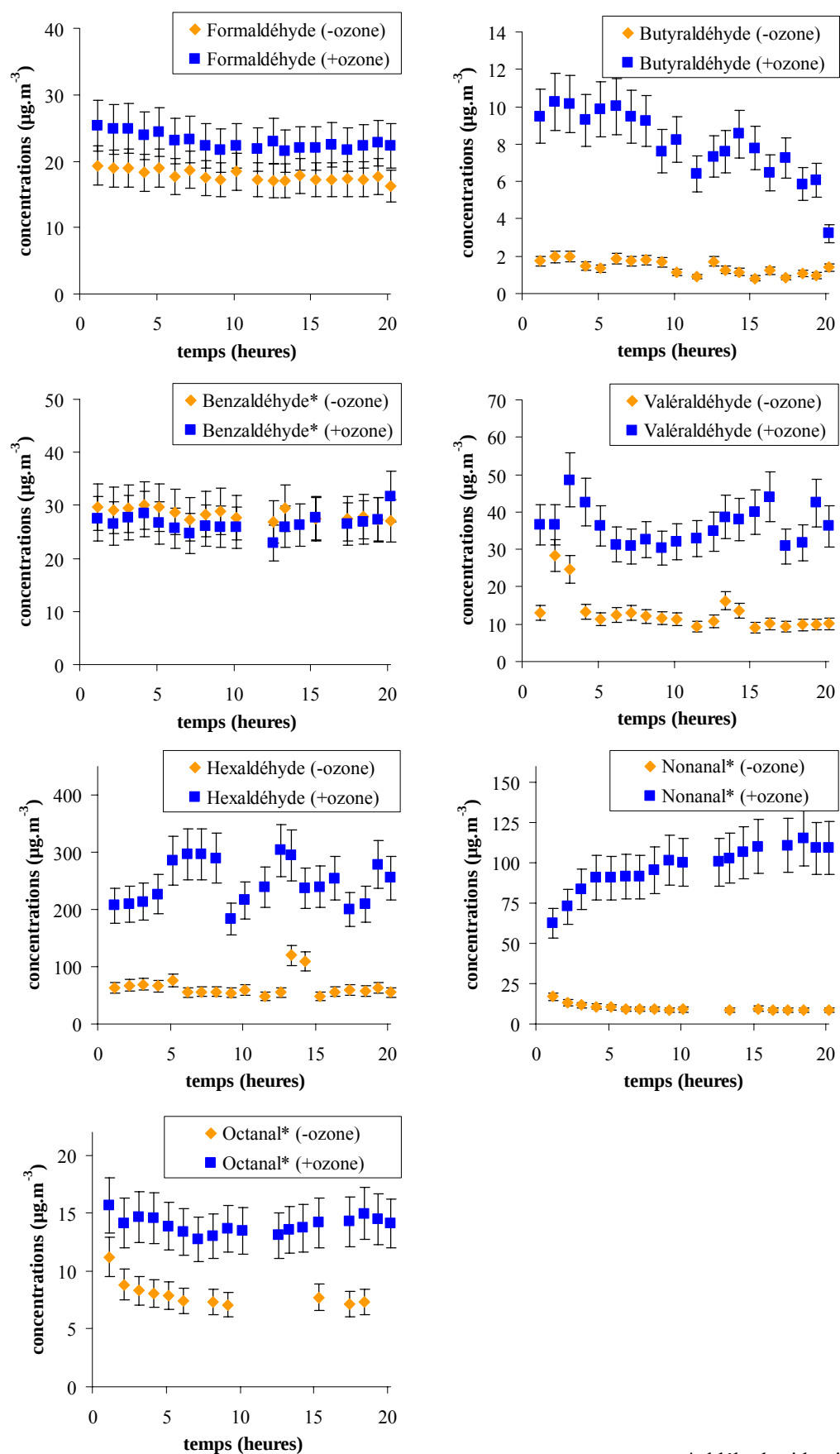
Les principaux COV identifiés sont des terpènes et compte tenu du nombre important de composés présents sur les chromatogrammes, le seuil d'identification est relevé à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'alpha-pinène est le terpène majoritairement émis avec des concentrations supérieures à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ suivi du bêta-pinène ($>40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et du d-limonène ($>10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). D'autres terpènes sont également détectés en concentrations importantes, comme le longifolène ($>20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), l'alpha-terpinéol ($>20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et le terpinolène ($>5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et dans une moindre mesure l'alpha-caryophyllène et le bêta-phéllandrène, non présentés ici.

La présence d'ozone entraîne une diminution des terpènes à des niveaux différents selon le composé considéré. Ainsi, l'alpha-pinène et le bêta-pinène sont faiblement influencés par la présence d'ozone avec des concentrations environ 1,3 fois plus faibles tandis que la diminution des concentrations de d-limonène est plus nette avec un facteur de 2,2. Pour le longifolène, l'alpha-terpinéol et le terpinolène, tout comme pour l'alpha-caryophyllène et le bêta-phéllandrène, la présence d'ozone entraîne une diminution de leur concentration sous le seuil d'identification ($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), voire leur disparition.

Que le matériau soit ou non exposé à l'ozone, les profils d'émission de ces composés se caractérisent par une décroissance rapide des concentrations durant les premières heures suivie d'un ralentissement convergeant vers une valeur stable après 15 heures.

Les aldéhydes émis par le lambris R sont présentés sur la Figure III-33. Les composés identifiés sont retrouvés à des concentrations moyennes sur la période variant de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le crotonaldéhyde et le butyraldéhyde, à plusieurs dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le formaldéhyde ($20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), le benzaldéhyde ($30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et l'hexaldéhyde ($60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), l'acétone étant présent à une concentration moyenne de $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les profils d'émissions de la plupart des aldéhydes identifiés se caractérisent par une relative stabilité des concentrations mesurées, avec une légère tendance à la décroissance pour certains composés.

Les composés majoritairement émis en présence d'ozone sont l'hexaldéhyde, le nonanal, l'acétone et le benzaldéhyde. La présence d'ozone provoque une augmentation des concentrations de tous les aldéhydes mesurés, sauf pour le benzaldéhyde dont les concentrations restent sensiblement identiques. Les variations les plus importantes sont observées pour le nonanal dont les concentrations sont multipliées par 9, le crotonaldéhyde avec un facteur de 8, le butyraldéhyde avec un facteur de 6, l'hexaldéhyde avec un facteur de 4. Les profils d'émissions obtenus sont sensiblement identiques aux précédents prélèvements mais une rapide décroissance apparaît pour le crotonaldéhyde et le butyraldéhyde tandis que les concentrations de nonanal augmentent au cours du temps.



*aldéhydes identifiés en GC/MS

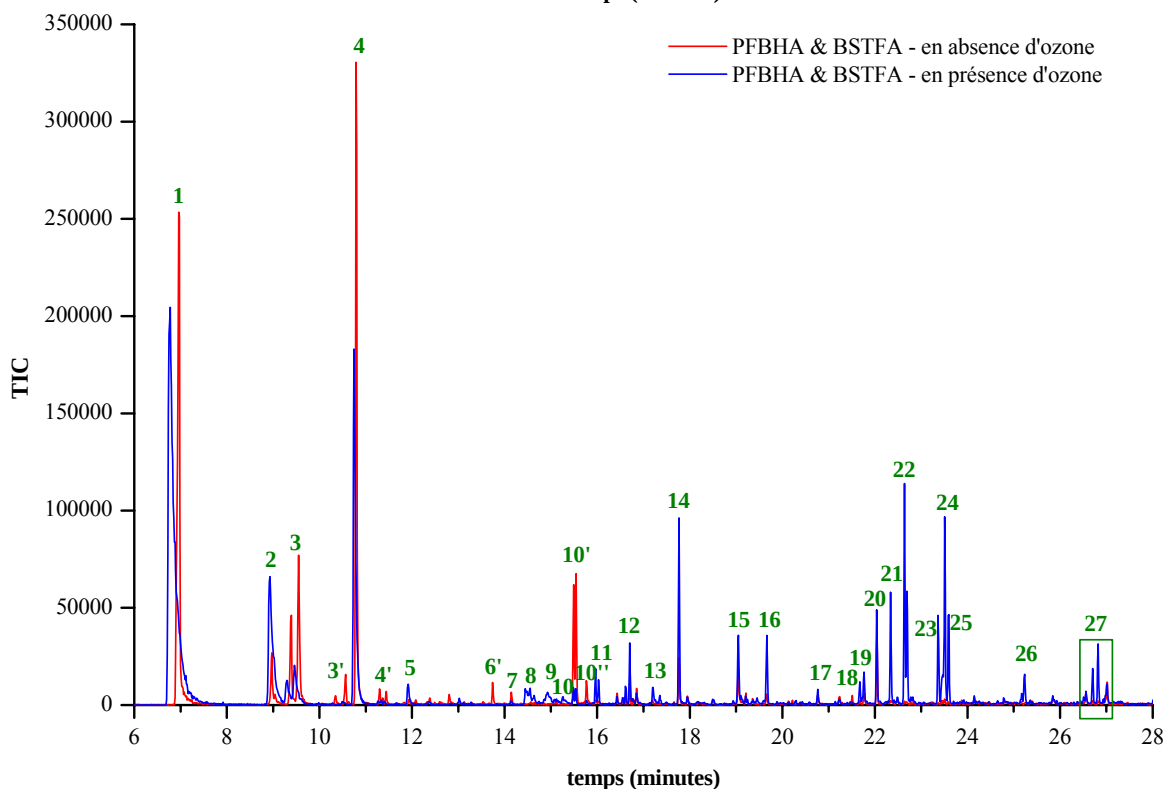
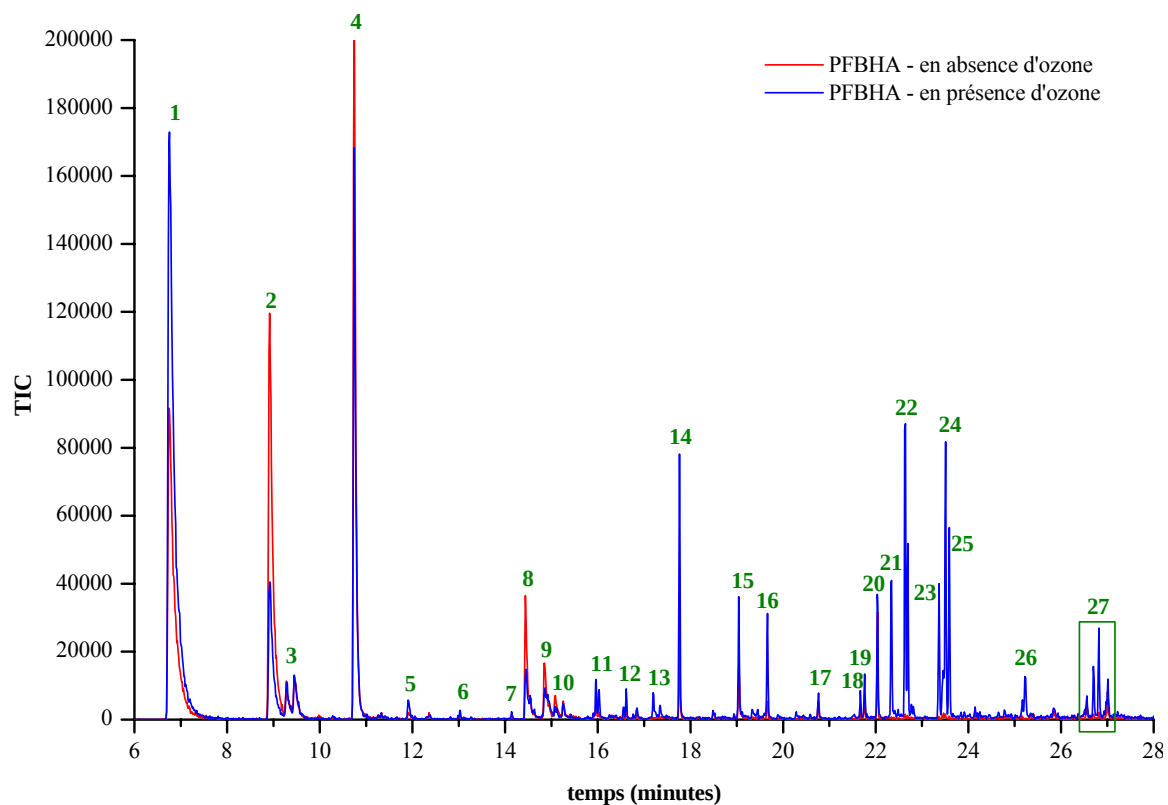
Figure III-33 : Influence de l'ozone sur les aldéhydes émis par le lambris R

♦ Identification des sous-produits et produits de réaction

Pour le lambris R, un prélèvement en milieu liquide a été réalisé afin d'identifier des sous-produits et produits de réaction (Chapitre II). La Figure III-34 présente les chromatogrammes obtenus après simple et double dérivation. Les deux chromatogrammes présentent un nombre de pics beaucoup plus importants que ceux des deux matériaux précédents, les différences sont donc identifiables en pleine échelle.

Pour les chromatogrammes issus de la simple dérivation, les composés identifiés lors des prélèvements sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acétone, la méthacroléine, le glycoaldéhyde, le glycidaldéhyde, l'hydroxyacétone, un hydroxycarbonyl insaturé en C₄ (pm 86) et un dicarbonyl en C₅. En présence d'ozone, de nouveaux pics apparaissent (n° 6, 7, 11 à 14, 17 à 19, 21 à 27) et leur identification conduit à la détection de 3-chloro-1-butyne, de bis-cyclohexane, de p-tolualdéhyde, de glyoxal, de méthylglyoxal et de butanedial.

Pour les chromatogrammes issus de la double dérivation, quelques informations supplémentaires apparaissent. De nouveaux pics sont détectés lorsque le lambris n'est pas exposé à l'ozone (n° 3', 4', 6', 10', 10'') mais ne sont pas identifiés.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 3' : *ni* – 4 : acétone – 4' : acroléine – 5 : méthacroléine –
 6 : 3-chloro-1-butyne – 6' : *ni* – 7 : bis-cyclohexane – 8 : glycoaldéhyde – 9 : glycoaldéhyde / glycidaldéhyde –
 10 : hydroxyacétone – 10', 10'', 12, 13 : *ni* – 11 : hydroxycarbonyl insaturé C₄ (pm 86) –
 14 : propionaldéhyde – 15 : hydroxycarbonyl insaturé C₄ (pm 86) – 16, 18 à 19 : *ni* – 17 : p-tolualdéhyde –
 20 : dicarbonyle C₅ – 21, 22 : *ni* – 23 : glyoxal – 24 : méthylglyoxal/glyoxal – 25 : méthylglyoxal –
 26 : *ni* – 27 : butanedial (*ni* : non identifié)

Figure III-34 : Chromatogrammes du lambris R, après simple et double dérivations
 (réactions globales)

2.2.3.b) Réactions en phase homogène

♦ Comparaison des émissions

La Figure III-35 présente les COV émis par le lambris R et mesurés pendant 20 heures après le début de la génération d'ozone et analysés en GC/MS.

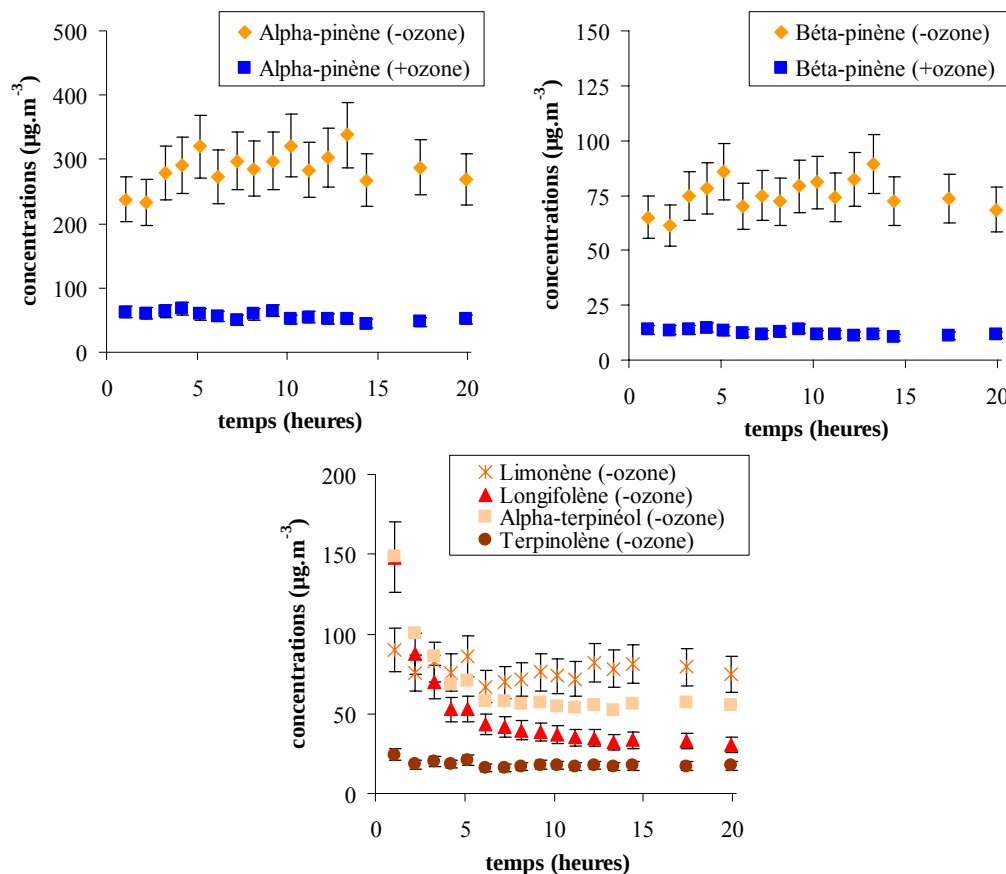


Figure III-35 : Influence de l'ozone sur les émissions primaires du lambris R

Les terpènes majoritairement détectés sont l'alpha-pinène ($>200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), le bêta-pinène ($>60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) avec des profils d'émission relativement constants. D'autres COV sont également retrouvés en concentrations importantes mais leurs profils d'émission se caractérisent par une rapide décroissance durant les premières heures de l'essai conduisant à une valeur constante à partir de 5 heures. Parmi ces COV, se trouvent le d-limonène, le longifolène, l'alpha-terpinéol et le terpinolène. Enfin, la présence d'autres terpènes tels que l'alpha-caryophyllène, le bêta-cadinène et le cadinène, est également observée avec des concentrations diminuant très rapidement et non significatives après 5 heures.

La présence d'ozone entraîne une importante diminution de l'alpha-pinène et du bêta-pinène avec des niveaux 3 à 7 fois plus faibles. La cinétique d'émission de ces deux composés montre un profil toujours caractérisé par une relative homogénéité des concentrations avec des valeurs moyennes de $56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $12 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'impact de l'ozone sur ces deux composés est donc constant au cours des 20 heures de l'essai. De plus, l'exposition des émissions du lambris à l'ozone provoque la disparition des autres terpènes précédemment identifiés.

Les aldéhydes émis par le lambris R et quantifiés en GC/MS (*) ou en HPLC sont rassemblés sur la Figure III-36.

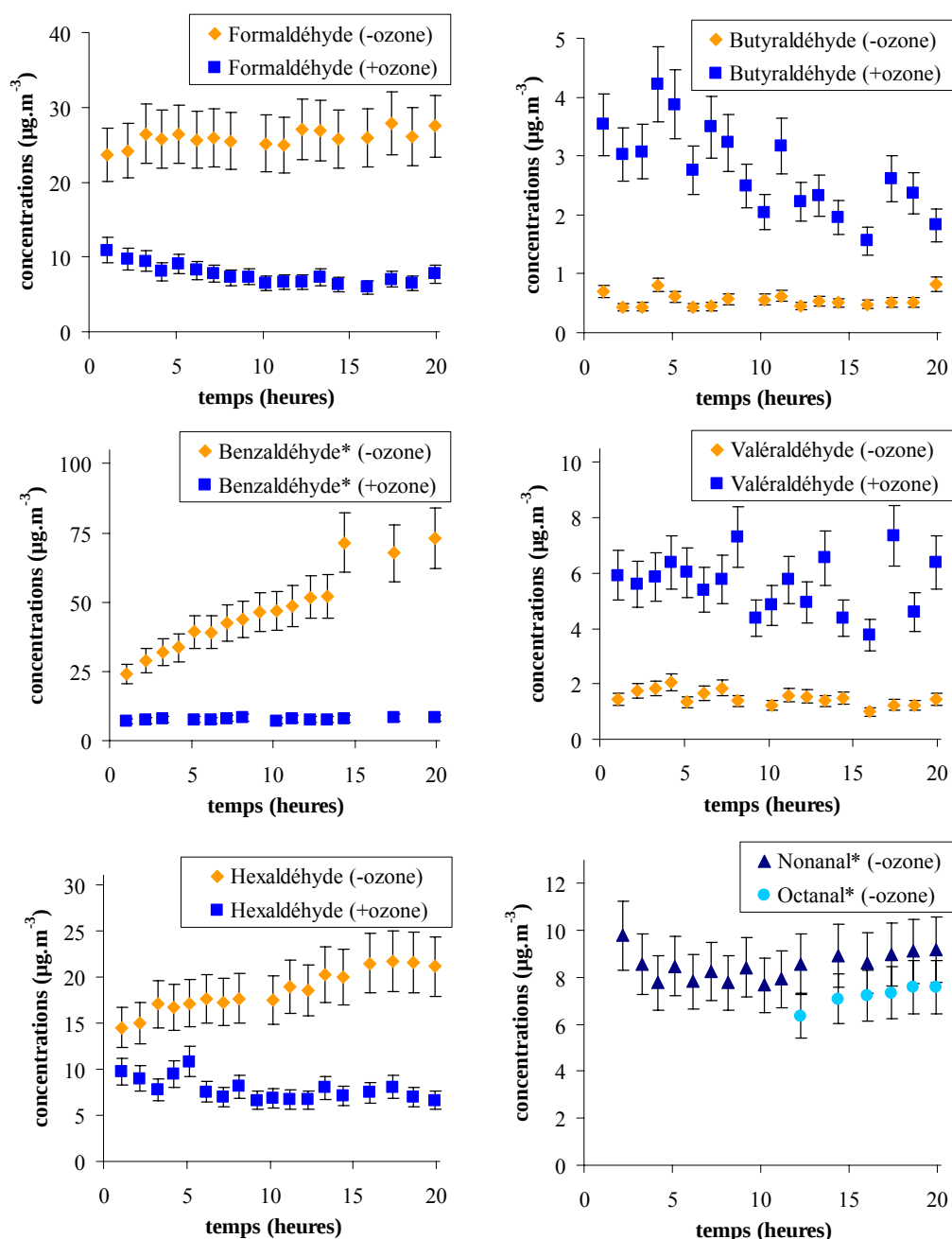


Figure III-36 : Influence de l'ozone sur les aldéhydes émis par le lambris R

Les aldéhydes majoritairement détectés sont le formaldéhyde, l'hexaldéhyde et le benzaldéhyde avec des concentrations moyennes sur la période de $26 \mu\text{g.m}^{-3}$, $18 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $46 \mu\text{g.m}^{-3}$. Les profils d'émissions de ces trois aldéhydes sont sensiblement identiques et caractérisés par une tendance à la croissance, beaucoup plus marquée pour le benzaldéhyde. Le nonanal et l'octanal sont observés en GC/MS avec des concentrations moyennes égales à $8 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $7 \mu\text{g.m}^{-3}$, en précisant que les concentrations de nonanal sont inférieures au seuil d'identification fixé à $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ avant la onzième heure d'essai. D'autres aldéhydes sont également identifiés mais leur niveau de concentration est nettement plus faible. Parmi ces composés, se retrouvent le butyraldéhyde ($1 \mu\text{g.m}^{-3}$) et le valéraldéhyde ($2 \mu\text{g.m}^{-3}$). La cinétique d'émission de ces composés ne traduit pas de variations notables au cours du temps.

Pour le formaldéhyde, l'hexaldéhyde et le benzaldéhyde, la présence d'ozone induit une diminution des concentrations mesurées avec des valeurs moyennes de $8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. De plus, le nonanal et l'octanal ne sont plus détectés lors de ces prélèvements. Pour les autres aldéhydes, la présence d'ozone induit une augmentation des concentrations mesurées et les valeurs moyennes obtenues sont de $6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le valéraldéhyde et de $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le butyraldéhyde. Malgré ces divergences de comportements, les profils d'émissions des aldéhydes se caractérisent par une stabilité des concentrations mesurées en présence d'ozone, même si une décroissance du butyraldéhyde apparaît.

En absence d'ozone, les niveaux de concentrations des composés et leurs profils d'évolution diffèrent des mesures issues des réactivités globales. Or les essais ont été réalisés dans des conditions relativement similaires. Cette variabilité est liée au caractère « vivant » du lambris qui évolue de façon continu, notamment en fonction des conditions environnementales. Les différences observées témoignent donc probablement d'une hétérogénéité des matériaux, les échantillons de lambris ayant été réalisés dans deux lattes différentes. Les comportements les plus marquants concernent le benzaldéhyde dont le profil apparaît désormais croissant et l'hexaldéhyde dont le niveau de concentration est inférieur d'un facteur trois.

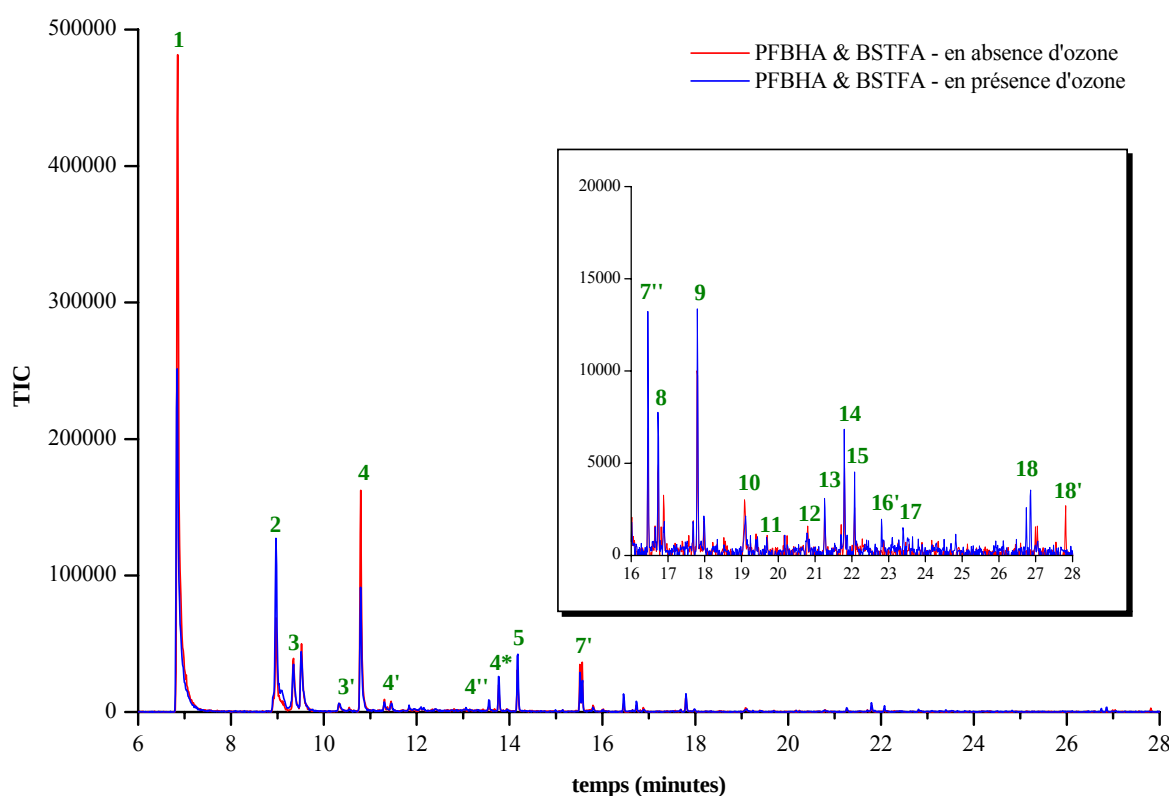
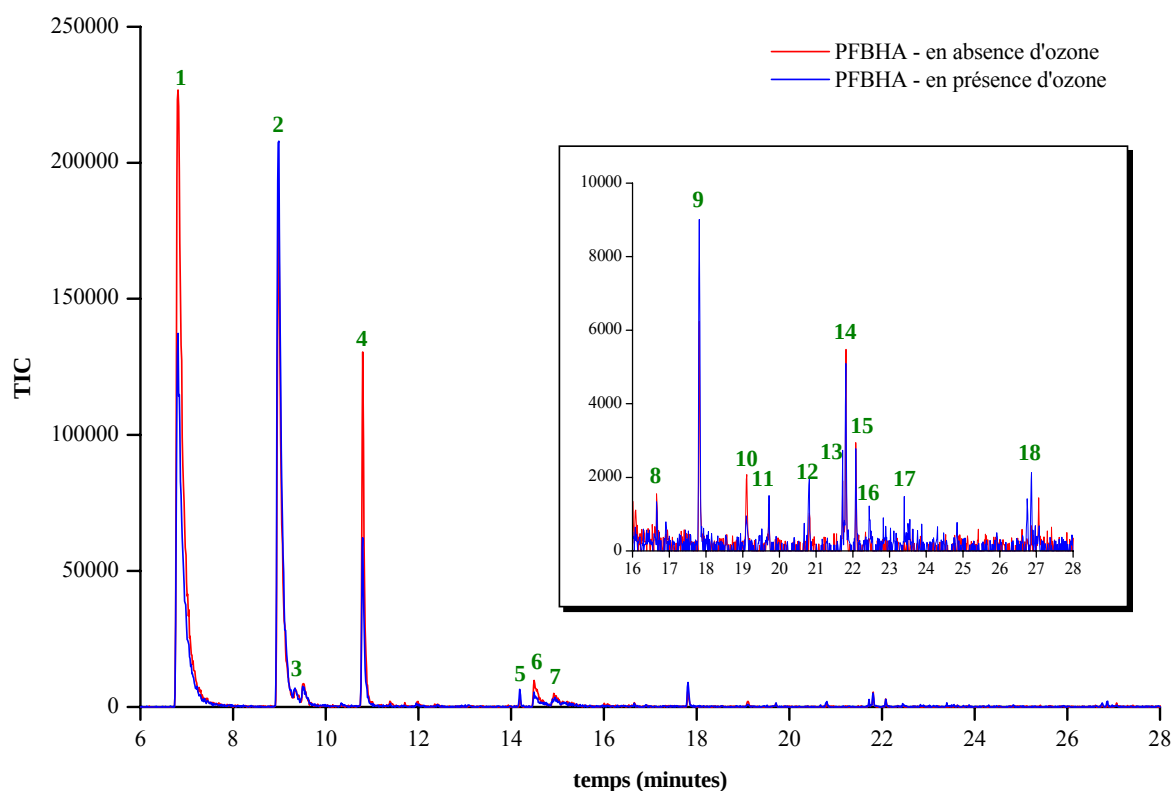
♦ *Identification des sous-produits et produits de réaction*

Pour le lambris R, un prélèvement en milieu liquide a été réalisé afin d'identifier des sous-produits et produits de réaction (Chapitre II). La Figure III-37 présente les chromatogrammes obtenus pour le lambris R après simple et double dérivations.

Les chromatogrammes obtenus après simple dérivation sont relativement peu chargés et il n'y a pas de différences significatives entre les deux prélèvements. Parmi les pics communs sont identifiés le formaldéhyde, l'acétone, l'acétaldéhyde, le bis-cyclohexane, le glycoaldéhyde, le glycidaldéhyde, le propionaldéhyde, un hydroxycarbonyl insaturé en C_4 (pm 86), le p-tolualdéhyde, un dicarbonyl C_5 , le méthylglyoxal, le glyoxal.

Les chromatogrammes obtenus après double dérivation sont également peu chargés et peu différents mais de nouveaux pics apparaissent à 13,8 – 15,5 – 16,3 – 16,6 – 26,6 minutes.

D'un point de vue quantitatif, il n'y pas de différences significatives entre les aires des pics obtenues lors de chaque série de prélèvements.



1 : formaldéhyde – 2 : PFBHA – 3 : acétaldéhyde – 3' : *ni* – 4 : acétone – 4' : acroléine – 4'', 4* : *ni* – 5 : bis-cyclohexane – 6 : glycoaldéhyde – 7 : glycoaldéhyde / glycidaldéhyde – 7', 7'' : *ni* – 8 : *ni* – 9 : propionaldéhyde – 10 : hydroxycarbonyl insaturé C₄ (pm 86) – 11 : *ni* – 12 : p-toluadélhyde – 13, 14 : *ni* – 15 : dicarbonyle C₅ – 16, 16' : *ni* – 17 : méthylglyoxal/glyoxal – 18 : butanedial – 18' : *ni* (*ni* : non identifié)

Figure III-37 : Chromatogrammes du lambris R, après dérivation PFBHA et BSTFA (réactions homogènes seules)

2.2.3.c) Contribution des réactions en phase homogène et en phase hétérogène

Lors de l'étude des réactions homogènes seules de l'ozone sur le lambris R, une importante diminution des émissions de terpènes est apparue. Parmi les composés influencés sont retrouvés principalement le d-limonène, le longifolène, l'alpha-terpinoéol et le terpinolène, et dans une moindre mesure l'alpha-pinène et le bêta-pinène. Cette diminution des émissions des terpènes en présence d'ozone a également été observée lors de l'étude des réactions globales mais elle est plus modérée pour les deux pinènes et le d-limonène.

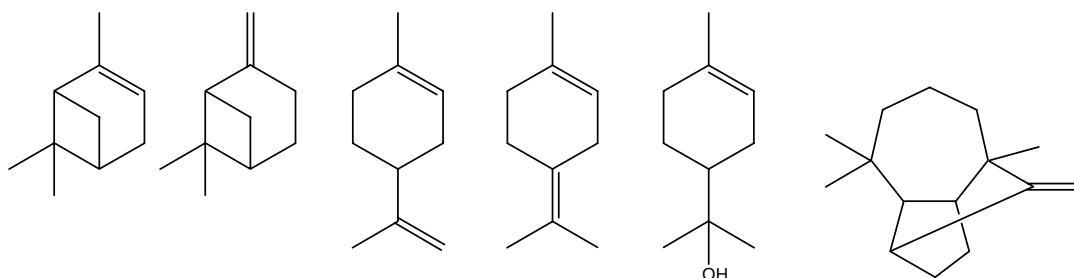
Ces observations mettent en évidence une possible ozonolyse de l'alpha-pinène, du bêta-pinène, du d-limonène, du longifolène, de l'alpha-terpinéol et du terpinolène. Toutefois, la présence des réactions en phase hétérogène semble limiter l'ozonolyse de certains terpènes et une compétition entre les deux types de réactions apparaît donc.

Les aldéhydes mesurés dans le cas des réactions globales ont tous présenté des concentrations supérieures en présence d'ozone, exception faite du benzaldéhyde. Lors de l'étude des réactions homogènes seules, deux comportements différents sont apparus. Certains aldéhydes ont de nouveau été retrouvés en concentrations supérieures en présence d'ozone (valéraldéhyde et butyraldéhyde) tandis que d'autres ont été détectés en concentrations inférieures (formaldéhyde, hexaldéhyde et benzaldéhyde) voire plus détectés du tout (nonanal et octanal) en présence d'ozone.

Compte tenu de ces observations, l'augmentation de valéraldéhyde et de butyraldéhyde peut être expliquée par les réactions en phase homogène et les mécanismes hétérogènes semblent être à l'origine des augmentations de concentrations de formaldéhyde, d'hexaldéhyde, de benzaldéhyde, de nonanal et d'octanal.

Enfin, l'analyse des sous-produits et produits de réaction par la méthode de simple et double dérivation aboutit à des chromatogrammes nettement plus denses composés de pics de grandes aires, lors de l'étude des réactions globales. Les réactions en phase hétérogène de l'ozone sur le lambris R constituent donc une source importante de composés émis. En ce qui concerne l'étude des réactions homogènes seules, les chromatogrammes sont moins chargés mais de nouveaux composés apparaissent, témoignant ainsi d'une inhibition des réactions homogènes lorsque les deux mécanismes coexistent. Les produits de réaction identifiés en présence d'ozone uniquement par cette méthode comprennent notamment des aldéhydes, le glyoxal et le méthylglyoxal.

Les principales réactions d'ozonolyse identifiées semblent impliquer le longifolène, l'alpha-terpinéol et le terpinolène, les réactions d'ozonolyse de l'alpha-pinène, du bêta-pinène et du d-limonène semblent plus limitées. Les structures de ces terpènes sont présentées ci-dessous.

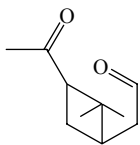
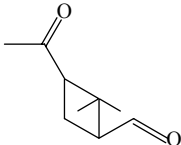
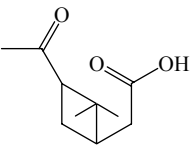
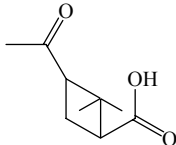
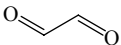
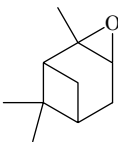
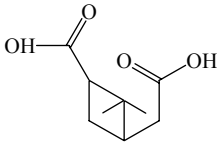
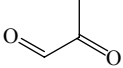
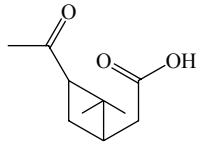
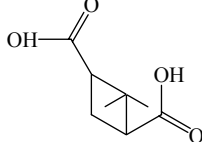


alpha-pinène bêta-pinène d-limonène terpinolène alpha-terpinéol longifolène

Les doubles liaisons présentes dans chacune de ces molécules constituent des sites d'attaque privilégiés pour des agents d'oxydation tels que l'ozone et les radicaux hydroxyles [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]. Les mécanismes de réactions impliquant l'ozone semblent être majoritaires et les produits de réactions différents selon le terpène considéré. Pour l'alpha-pinène et le bêta-pinène, l'ozone s'additionne principalement sur la double liaison exocyclique de la molécule, en position 1,3 pour l'alpha-pinène. L'intermédiaire formé est ensuite rapidement décomposé en carbonyl et bi-

radical de Criegee. Les principaux produits issus de la réaction d'ozonolyse de l' α -pinène sont regroupés dans le Tableau III-14 [Fick, 2003], par ordre chronologique d'apparition.

Tableau III-14 : Produits d'ozonolyse de l' α -pinène.

				
Pinonaldéhyde	Norpinonaldéhyde	Acide pinonique	Acide norpinonique	Glyoxal
				
Alpha-pinène oxyde	Acide pinique	Méthylglyoxal	Isom. acide norpinonique	Acide norpinique
Acide-10-hydroxy pinonique	Acide 3-formyl-2,2-diméthylcyclobutane carboxylique	2,2-diméthylcyclobutane-1,3-dicarbaldéhyde	(3-acétyl-2,2-diméthylcyclobutyl)-méthylformate	$C_{10}H_{14}O_3$

Pour le β -pinène, l'ozonide primaire formé évolue selon deux voies pour donner un bi-radical de Criegee et soit du formaldéhyde pour la voie majoritaire, soit de la norpinone pour la voie minoritaire [Winterhalter et al., 2000].

Pour le d-limonène, la liaison impliquée dans le mécanisme d'ozonolyse est la double liaison endocyclique, la plus réactive de la molécule. Les composés majoritairement obtenus sont le formaldéhyde et la cétone limona [Grosjean et al., 1993]. De nombreux acides tels que les acides pinique, limononique, 7-hydroxy-limononique, céto-limononique, limonique, et céto-limonique sont également observés [Larsen et al., 2001].

La production d'ions $OH\cdot$ a été mise en évidence lors de l'ozonolyse des pinènes et le terpinolène. Les rendements de formation des ions $OH\cdot$ lors de ces réactions d'ozonolyse sont présentées dans le Tableau I-7. Pour le d-limonène, des observations contradictoires à celles précédemment notées [Atkinson et al., 1992 ; Rickard et al., 1999 ; Aschaman et al., 2002] ont été faites par Fick [2003] qui n'a pas observé de formation d'ions hydroxyles lors de la réaction d'ozonolyse. Toutefois, ces observations ne sont pas non plus cohérentes avec la théorie [Atkinson et Arey, 2003] et il semblerait donc qu'une voie alternative existe.

Un système intégrant des réactions entre l'ozone et des terpènes implique donc généralement la présence d'ions $OH\cdot$ (Chapitre I). Ces ions sont très réactifs et viennent perturber l'étude de l'impact seul de l'ozone. Les produits de réactions identifiés peuvent en effet être issus d'une oxydation par les ions $OH\cdot$ et non pas d'une réaction impliquant directement l'ozone. Afin d'étudier distinctement les deux types de réaction, il serait nécessaire d'ajouter au système des composés pouvant neutraliser ces ions $OH\cdot$.

Les réactions en phase hétérogène de l'ozone sur le lambris R sont majoritairement responsables de la disparition d'ozone observée. Les produits de réaction identifiés sont des aldéhydes de 3 à 10 atomes de carbone ($C_3 - C_{10}$) et notamment le formaldéhyde, l'hexaldéhyde, le benzaldéhyde, le nonanal et l'octanal. Des réactions en phase homogène sont également impliquées dans cette disparition et notamment avec des terpènes (majoritairement le longifolène et le terpinolène).

La Figure III-31 résume l'ensemble des réactions observées entre l'ozone et le lambris R, les émissions de référence sont figurées en vert tandis que l'action de l'ozone est symbolisée par des flèches bleues ; l'importance des réactions étant représentée par l'épaisseur de la flèche.

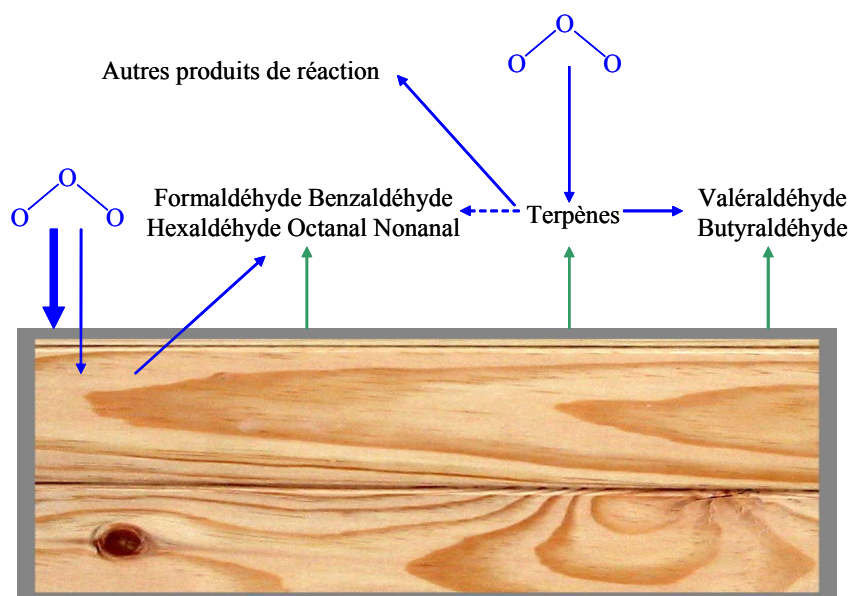


Figure III-38 : Synthèse des réactions observées entre l'ozone et le lambris R

3. Conclusion

Les interactions entre l'ozone et les matériaux ont été étudiées en banc d'exposition contrôlée à l'ozone. La métrologie retenue a permis de suivre simultanément le comportement des matériaux exposés ou non exposés à l'ozone, dans des conditions environnementales contrôlées, par les mesures de plusieurs paramètres impliqués dans ces interactions. Un monitoring continu de la concentration d'ozone a été associée aux mesures des précurseurs (COV spécifiques) et des produits de réactions (notamment des aldéhydes). Les mécanismes réactionnels impliqués dans la disparition d'ozone au contact des matériaux et dans l'apparition de sous-produits et produits de réaction ont été investigués. De plus, il a été possible d'évaluer les contributions relatives des réactions en phase hétérogène et des réactions en phase homogène dans la disparition d'ozone sur trois matériaux sélectionnés. Cette étude globalisée a été élargie à seize matériaux fréquemment rencontrés dans les environnements intérieurs.

Pour chacun des seize matériaux testés, un abattement d'ozone significatif a été observé avec des valeurs comprises entre 8% pour la peinture glycérophthalique et 89% pour le lambris R en pin brut. Deux profils d'abattement sont apparus selon le matériau considéré. Pour les dalles PS₁ et PS₂, le linoléum, le plâtre, le sol PVC, les moquettes envers SBR₁, envers SBR₂ et envers bitume, l'abattement d'ozone a été très important durant les premières heures puis a diminué pour tendre vers une valeur stable après 5 heures d'exposition. L'abattement d'ozone sur les autres matériaux, les lambris M, N et R, le plâtre, les moquettes envers PVC et textile et les papiers peints L et J a atteint une valeur stable au bout d'une heure d'exposition.

A partir de ces mesures, les vitesses de dépôt apparentes de l'ozone à la surface des matériaux ont été calculées. Les matériaux présentant les vitesses les plus fortes sont les lambris M et R tandis que la peinture et les dalles PS₁ et PS₂ présentent un potentiel de dépôt de l'ozone plus restreint. La prise en compte des réactions en phase homogène dans le calcul de la vitesse de dépôt a permis de déterminer les vitesses de dépôt réelles pour trois matériaux émettant des COV susceptibles de réagir avec l'ozone en phase homogène de façon non négligeable. Les vitesses de dépôt réelles calculées en prenant en compte ce puits homogène ont entraîné des corrections de 2% pour les dalles de plafond et de 5% à 21% pour les lambris en pin brut. Une influence de la concentration d'ozone générée sur les vitesses réelles et apparentes de dépôt de l'ozone sur le lambris R en pin a été observée, les vitesses de dépôt diminuant lorsque la concentration d'ozone à laquelle le matériau est exposé augmente. Une augmentation du taux d'hygrométrie a également conduit à des vitesses de dépôt de l'ozone sur le lambris R en pin brut plus faibles.

Pour la plupart des matériaux testés, la présence d'ozone entraîne d'une part, la diminution des émissions de certains COV spécifiques et d'autre part, la production d'aldéhydes et d'acides organiques. Les principaux COV dont les concentrations se sont avérées inférieures sont les terpènes et le styrène. Les concentrations d'aldéhydes ont au contraire augmenté en présence d'ozone et notamment celles d'hexaldéhyde, de nonanal et de formaldéhyde. Des produits d'ozonolyse de certains terpènes et du styrène ont été détectés grâce à une technique de double dérivation.

La disparition de l'ozone au contact des surfaces résulte principalement d'un mécanisme hétérogène de dépôt mais la présence de réactions en phase homogène a également été mise en évidence, bien que limitée. La contribution de ces réactions en phase gazeuse entre l'ozone et des terpènes ou alcènes spécifiques a été calculée pour la dalle PS₂, le lambris R et la moquette envers SBR₂ avec des valeurs respectivement égales à 8%, 7% et 15%.

Cette approche de la réactivité de l’ozone sur les matériaux constitue une approche théorique impliquant un seul matériau à la fois, exposé à l’ozone de façon continue. En réalité, dans un environnement intérieur plusieurs matériaux présentant des capacités différentes de dépôt de l’ozone sur leur surface sont mis en œuvre. De plus, l’ozone n’est pas présent seul et d’autres polluants comme le NO_2 sont également retrouvés à l’intérieur. Les matériaux sont exposés à des concentrations discontinues d’ozone, sous la forme de pics de concentrations journaliers et saisonniers. Enfin, d’autres précurseurs peuvent également intervenir et entraîner une compétition entre plusieurs réactions d’ozonolyse. Des campagnes de mesures dans un environnement semi-réel ont donc été réalisées. Des matériaux testés en banc d’exposition contrôlée ont été ajoutés dans une pièce d’étude, et notamment les trois matériaux dont les mécanismes d’interactions avec l’ozone ont fait l’objet d’une étude détaillée.

Chapitre IV : Impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur

Afin d'étudier l'impact de l'ozone provenant d'un transfert depuis l'extérieur sur la qualité de l'air intérieur, plusieurs campagnes de mesures ont été réalisées dans un environnement réel maîtrisé, lors des périodes estivales 2002, 2003 et 2004. Ces campagnes ont été constituées de mesures en continu des paramètres environnementaux (humidité relative, température et taux de renouvellement d'air), des concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote (monoxyde et dioxyde d'azote), associées à des séries de mesures détaillées des concentrations de COV et d'aldéhydes voire des mesures de particules submicroniques, lors de périodes particulières.

Les résultats obtenus sont discutés en fonction des différentes conditions environnementales et notamment de l'humidité relative, de la température et en particulier de l'épisode caniculaire 2003, mais également de la ventilation et du niveau d'ozone extérieur. Ces données sont ensuite intégrées à un outil de prévision numérique des concentrations intérieures de polluants (ozone, oxydes d'azote, COV et aldéhydes) défini à partir de l'étude des matériaux en banc d'exposition à l'ozone (Chapitre III).

1. Présentation

1.1. La maison expérimentale MARIA

1.1.1. DESCRIPTION

La Maison Automatisée pour des Recherches Innovantes sur l'Air, MARIA, du CSTB est située sur le site de Champs-sur-Marne. Elle possède cinq pièces principales (3 chambres et un double séjour) ainsi que deux toilettes, une salle de douche et une salle de bain, réparties sur deux niveaux [Ribéron et O'Kelly, 2002]. Enfin, un sous-sol total complète ce logement dont la superficie totale est égale à 214 m². La Figure IV-1a) présente une illustration de MARIA.

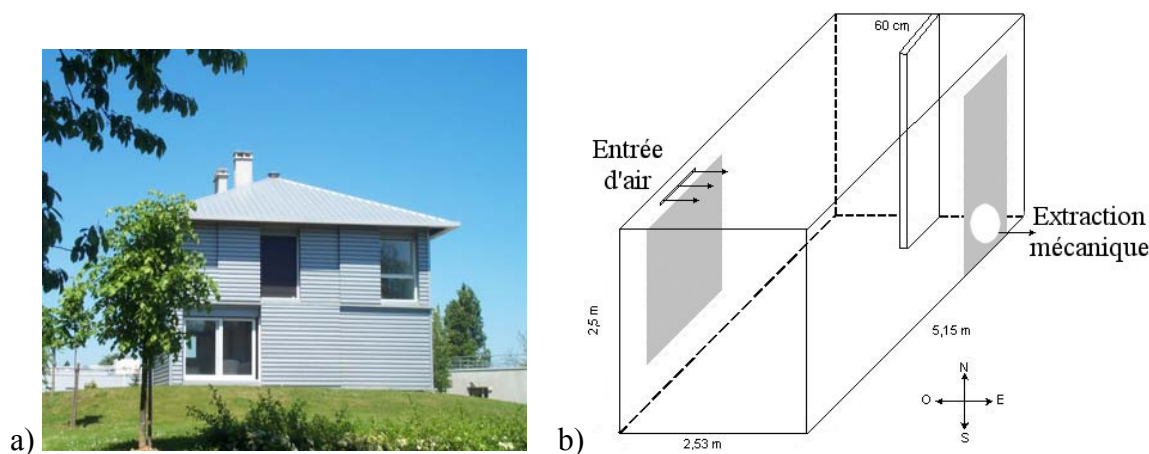


Figure IV-1 : a) Maison expérimentale du CSTB, MARIA – b) Pièce d'étude

Les campagnes de mesures ont été menées dans une pièce située à l'étage de la maison, de géométrie relativement simple, Figure IV-1b). La hauteur sous-plafond est de 2,5 m, soit un volume total de 32,3 m³ pour une surface totale (murs, sol et plafond) de 68 m².

L'arrivée d'air extérieur dans la pièce est naturelle et se fait par une bouche de soufflage de forme rectangulaire, caractérisée par une longueur de 344 mm pour une hauteur de 13 mm, semblable à celles fréquemment rencontrées dans les habitations au dessus des fenêtres. Une extraction mécanique forcée est assurée par un groupe extracteur qui génère une dépression entraînant le renouvellement d'air de la pièce. L'utilisation du groupe offre également la possibilité de modifier le taux de renouvellement d'air de la pièce rendant ainsi possible l'étude de différents scénarii de ventilation. L'extraction est réalisée au niveau d'une ouverture spécifique sur la partie basse de la porte. Tous les éléments assurant l'entrée et la sortie de l'air dans la pièce sont illustrés sur la Figure IV-2.



Bouche de soufflage

Bouche d'extraction

Extracteur

Réglage du TRA

Figure IV-2 : Gestion de l'entrée et de la sortie de l'air dans la pièce

Une étude de la perméabilité de la pièce réalisée par Akoua [2004] a mis en évidence, par des mesures des débits d'infiltration, le passage de près de 95% de l'air neuf par l'ouverture spécifique ; des défauts d'étanchéité de l'enveloppe de la pièce et la perméabilité des ouvrants (porte, fenêtre, coffre des volets roulants) pouvant expliquer les 5% d'air manquant.

1.1.2. CARACTERISATION AERAILIQUE

Une caractérisation aéraulique de la pièce d'étude a également été réalisée dans le cadre de la thèse de Akoua [2004]. La répartition des vitesses d'air dans la pièce déterminée à l'aide de 9 sondes thermoanémométriques pour un TRA de $0,56 \text{ vol} \cdot \text{h}^{-1}$ permet de mieux appréhender l'arrivée d'air extérieur depuis le point d'entrée et la trajectoire des masses d'air dans le volume de la pièce, Figure IV-3.

Un écoulement tridimensionnel est observé : l'air neuf issu de l'extérieur vient percuter le mur situé en face de l'entrée d'air et brasse ensuite toute la chambre avant d'être extrait au niveau de la porte. La dispersion d'un composé particulier, l'alpha-pinène, émis par une source fixe, le lambris M posé sur le sol de la pièce, a également été étudiée. Des prélèvements ont été réalisés à deux endroits de la pièce et à différentes hauteurs. Les concentrations mesurées sont relativement homogènes dans l'ensemble de la pièce. Toutefois, des valeurs plus fortes sont observées dans une zone de 50 cm au-dessus de la source.

Plusieurs éléments du travail d'Akoua ont été utilisés pour affiner la méthodologie retenue lors des campagnes de mesures. Ainsi, la canne de prélèvement a été disposée au niveau d'une zone où les vitesses d'air sont relativement faibles et à une hauteur comprise entre 80 cm et 1 m, afin d'assurer une homogénéité et une représentativité des concentrations mesurées.

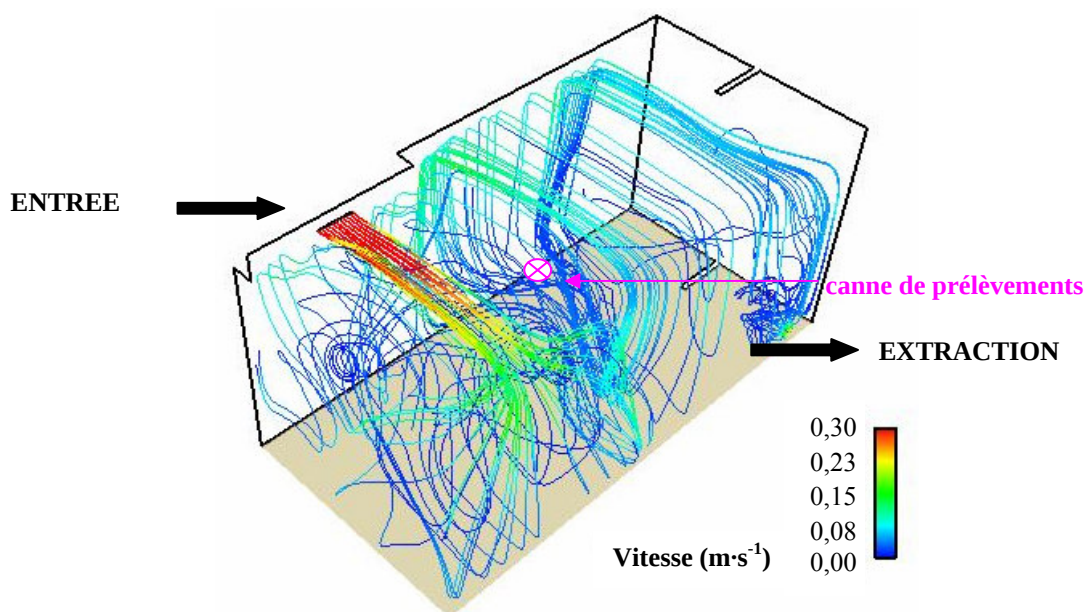


Figure IV-3 : Trajectoires des masses d'air dans la pièce d'étude [Akoua, 2004]

1.2. Métrologie

1.2.1. PARAMETRES MESURES

La température et l'humidité relative ont été suivies à l'aide de sondes spécifiques. Le débit d'air extrait a été contrôlé par un système d'extraction associé à un anémomètre, tous deux situés sur la porte de la pièce.

Les matériels et méthodes pour les mesures des autres paramètres ont été identiques à celles et ceux utilisés pour le banc d'exposition contrôlée à l'ozone et présentés dans le Chapitre II.

Les concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote ont été mesurées grâce à des analyseurs automatiques équipés de système de multiplexage (*Saphyr Electronic*). Ces appareils multivoies ont permis la mesure successive des concentrations extérieures et intérieures de ces gaz. Le pas de temps de mesure de chaque voie a été fixé à 15 minutes et la moyenne de trois mesures effectuées durant cet intervalle de temps a été calculée. Chaque changement de voie a été précédé d'une purge du système avec de l'air filtré pendant 5 minutes.

Les COV et les aldéhydes ont été mesurés à l'aide de prélèvements actifs sur Tenax TA et sur cartouche DNPH. Pour les COV, un préleveur séquentiel, le STS 25 (Sequential Tube Sampler, *Perkin Elmer*) a été utilisé, assurant ainsi un enchaînement de 24 prélèvements horaires, Figure IV-4.



Figure IV-4 : Préleveur séquentiel de COV (STS 25)

Pour les aldéhydes, il n'existe pas de système automatisé et le changement de cartouche a été effectué manuellement, toutes les heures.

En 2004, un suivi en continu par prélèvements passifs hebdomadaires à l'aide de tubes à diffusion contenant des adsorbants spécifiques (*Radiello*) a été réalisé. Les techniques de prélèvements et d'analyse, conformes aux normes ISO/DIS 16027-2 pour les COV et ISO/DIS 16027-2 pour les aldéhydes, sont détaillées en Annexe 5. Les particules submicroniques ont été mesurées à l'intérieur de la pièce grâce à un compteur à noyaux de condensation présenté en Annexe 6 (CNC modèle 3007, TSI).

La Figure IV-5 présente la localisation des différents points de prélèvements, à l'extérieur et à l'intérieur de la pièce.



Figure IV-5 : Localisation des points de prélèvements extérieurs et intérieurs

Afin d'éviter les interférences de la lumière et d'améliorer l'inertie thermique, les volets sont restés fermés durant les campagnes.

1.2.2. MATERIAUX INSTALLES DANS LA PIECE

La pièce d'étude est initialement constituée de surfaces de béton et de plâtre, brutes et peintes sur lesquelles différents matériaux sont ajoutés en fonction des campagnes. En 2002 et 2003, un lambris a été disposé sur le sol (lambris M et lambris N). En 2004, trois matériaux ont été mis en place : la dalle PS₂ au plafond, le lambris R sur les murs et la moquette envers SBR₂ au sol. L'influence de l'ozone sur tous les matériaux ajoutés dans la pièce a été étudiée en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III).

Les configurations de la pièce avant et après l'ajout des matériaux sont présentées sur la Figure IV-6.



Figure IV-6 : Configuration de la pièce avant et après ajout des matériaux

Ces matériaux ont été sélectionnés en fonction de leur comportement vis-à-vis de l'ozone en terme de dépôt sur leur surface et de modifications de leurs émissions. Pour les deux premières campagnes, du lambris a été posé au sol de la pièce. Ces matériaux émettent des terpènes [Salthammer, 1999 ; Yriex et al., 2003 ; Jensen et al., 2001] susceptibles de réagir avec l'ozone et de former des produits de réactions spécifiques tels que des aldéhydes, des cétones, des acides carboxyliques [Atkinson et al., 1995 ; Shu et Atkinson, 1994]. Ces propriétés des lambris ont également été retrouvées lors des essais en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III). Pour la campagne 2004, plusieurs matériaux ont été ajoutés dans la pièce afin d'obtenir une représentation relativement fidèle d'un environnement intérieur (revêtements de murs, de sol et de plafond).

1.2.3. STRATEGIE DE MESURE

1.2.3.a) Mesures en continu

La température et l'humidité relative ont été mesurées à l'extérieur et à l'intérieur de la pièce avec un pas de temps de 5 minutes. Le TRA a été mesuré en continu, sur un pas de temps identique. Les mesures des concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote ont été réalisées tout au long des campagnes. Des concentrations moyennes quart-horaires ont été recueillies et des moyennes horaires calculées, avec un temps de référence correspond au milieu de l'intervalle, ainsi que des concentrations moyennes journalières. Pour des concentrations supérieures à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, le rapport de la concentration intérieure sur la concentration extérieure a été calculé et définit ainsi le ratio I/E journalier de NO, NO₂ et O₃. Durant la campagne 2004, les COV et les aldéhydes ont également été mesurés par prélèvements passifs pendant plusieurs semaines et des concentrations intégrées sur une semaine ont été calculées.

1.2.3.b) Mesures détaillées lors de périodes définies

Des séries de mesures détaillées de COV, d'aldéhydes et parfois de particules submicroniques ont été réalisées dans des conditions environnementales particulières : avant et après la pose des matériaux dans la pièce, en et hors épisode de pic de pollution photochimique à l'ozone à l'extérieur (le terme ozone faible est alors employé), ainsi qu'après une augmentation du TRA de la pièce.

Le déclenchement de ces séries de mesures a été conditionné par les prévisions à trois jours des concentrations d'ozone dans l'air ambiant établies quotidiennement par AIRPARIF. Un exemple de cartographies est présenté sur la Figure IV-7 pour le 28 et le 29 juillet. A partir des prévisions, une série de mesures détaillées a été programmée pour une durée de trois jours. Lors des deux premières journées, les prévisions fournies se sont avérées inférieures aux concentrations réellement mesurées.

Dans le cadre de cette étude, un pic de pollution photochimique à l'ozone se caractérisait soit par des concentrations quart-horaires supérieures à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, soit par des concentrations horaires supérieures à $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

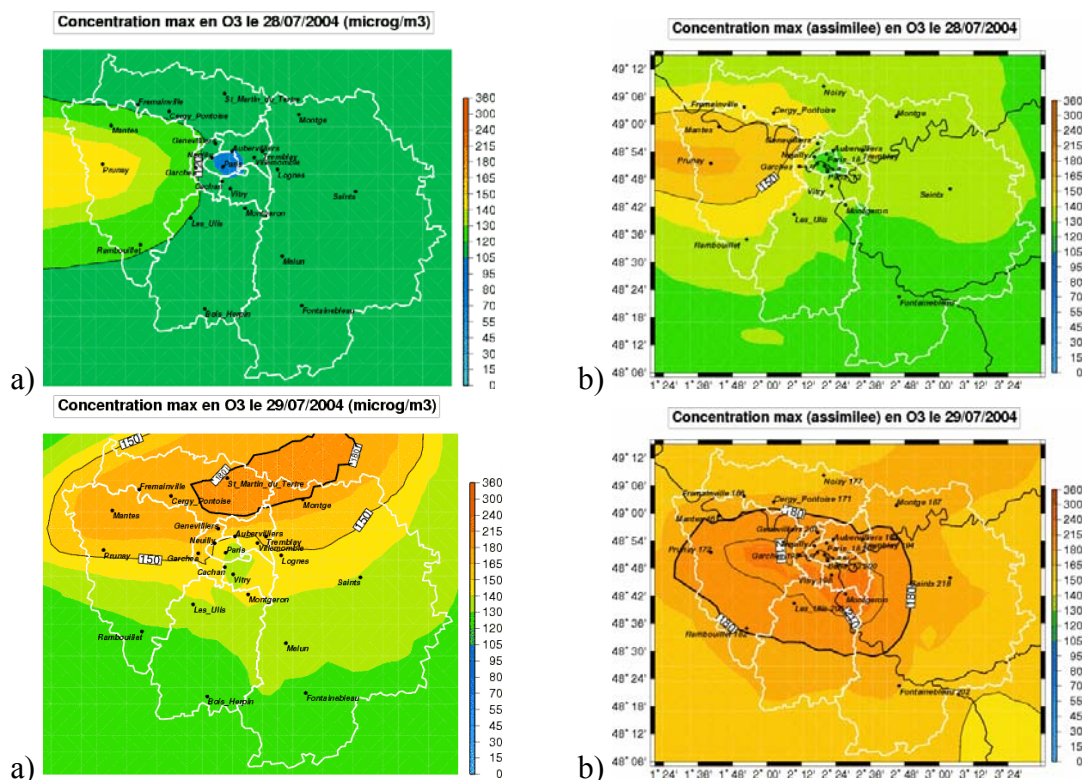


Figure IV-7 : a) Prévisions et b) concentrations réelles d'ozone pour le 28 et le 29 juillet 2004

1.2.3.c) Synthèse des campagnes

La campagne 2002 qui constituait une phase pilote a été organisée le 7 août 2002, en période de pic de pollution photochimique. Le TRA a été fixé à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$ et le lambris M a été disposé au sol de la pièce le 17 juillet (12 m^2). Des mesures horaires ont été effectuées entre 6 htu et 19 htu.

La campagne 2003 s'est déroulée du 1^{er} août au 22 septembre 2003. Le lambris N (12 m^2) a été placé au sol de la pièce le 04 août et le TRA a été fixé à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$. Des mesures détaillées ont été réalisées en période de pics de pollution à l'ozone avant (1^{er} – 2 août) et après (5 – 9 août) l'ajout du matériau.

La campagne 2004 s'est étendue du 14 juin au 12 octobre 2004. Les matériaux ont été mis en place dans la pièce le 18 juin 2004 : des dalles de polystyrène PS₂ au plafond (13 m^2), de la moquette SBR₂ sur le sol (12 m^2) et du lambris R sur les murs (16 m^2). Des mesures détaillées ont été réalisées avant (15 – 17 juin) puis après (28 au 30 juillet) l'ajout des matériaux en période de pic de pollution à l'ozone avec un TRA égal à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$. Deux autres séries de mesures ont été menées : la première hors période de pic de pollution à l'ozone avec un TRA toujours de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$ (18 – 19 août) et la seconde en période de pic de pollution à l'ozone mais pour un TRA inférieur à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$ (1^{er} – 3 septembre).

Tableau IV-1 : Récapitulatif des campagnes de mesures

	Matériau ajouté	TRA (vol·h ⁻¹)	Mesures continues				Mesures détaillées		
			Durée	O ₃	NOx	COV Aldéhydes	Durée	COV, Aldéhydes	Particules
2002	Lambris M	1	8 h	X			Après ajout du matériau : 8 h	X	X
2003	Lambris N	1	53 j	X			Avant ajout du matériau : 12 h	X	X
							Après ajout du matériau : 48 h	X	
2004	Dalle PS ₂	0,6 / 1,0 2,4	88 j	X	X	X	Avant ajout des matériaux : 24 h	X	X
	Moquette SBR ₂						Après ajout des matériaux : 60 h	X	
							Hors période de pic d'ozone : 24 h	X	
	Lambris R						Avec un TRA < à 1 vol·h ⁻¹ : 48 h	X	

2. Campagnes de mesures

Les résultats des campagnes de mesures sont présentés en fonction des composés mesurés. Le suivi en continu des paramètres environnementaux (température et humidité relative, TRA) ainsi que des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone précède les séries de mesures détaillées de COV, d'aldéhydes et de particules submicroniques.

2.1. Paramètres environnementaux

2.1.1. TEMPERATURE ET HUMIDITE RELATIVE

2.1.1.a) Mesures et profils

Les mesures de températures et l'humidité relative sont présentées sur la Figure IV-8 pour la campagne 2003 et sur la Figure IV-9 pour la campagne 2004.

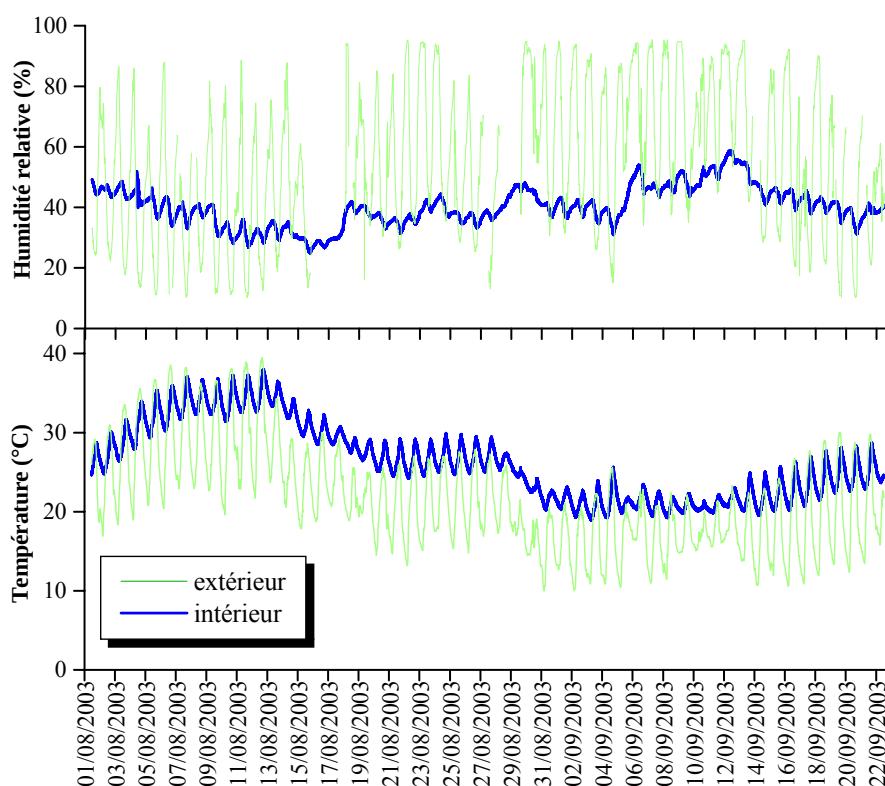


Figure IV-8 : Mesures de la température et de l'humidité relative en 2003

L'humidité relative moyenne durant l'été 2003 est égale à $55 \pm 24\%$ à l'extérieur de la pièce contre $40 \pm 6\%$ à l'intérieur. La dispersion des mesures extérieures est plus importante avec des valeurs comprises entre 10% et 95% contre 25 et 60% à l'intérieur. A l'échelle de la journée, les variations d'humidité relative à l'intérieur sont inférieures à 10%.

Pour la période de mesures de 2003, les températures moyennes sont égales à $22 \pm 6^\circ\text{C}$ à l'extérieur et à $26 \pm 5^\circ\text{C}$ à l'intérieur. La première quinzaine du mois d'août est marquée par de fortes températures pouvant atteindre 40°C à l'extérieur et 38°C à l'intérieur. Durant les semaines suivantes, la température diminue et ne dépasse jamais 30°C pour la dernière quinzaine d'août et 25°C pour la première de septembre. Une nouvelle augmentation de température apparaît pour la dernière partie du mois de septembre.

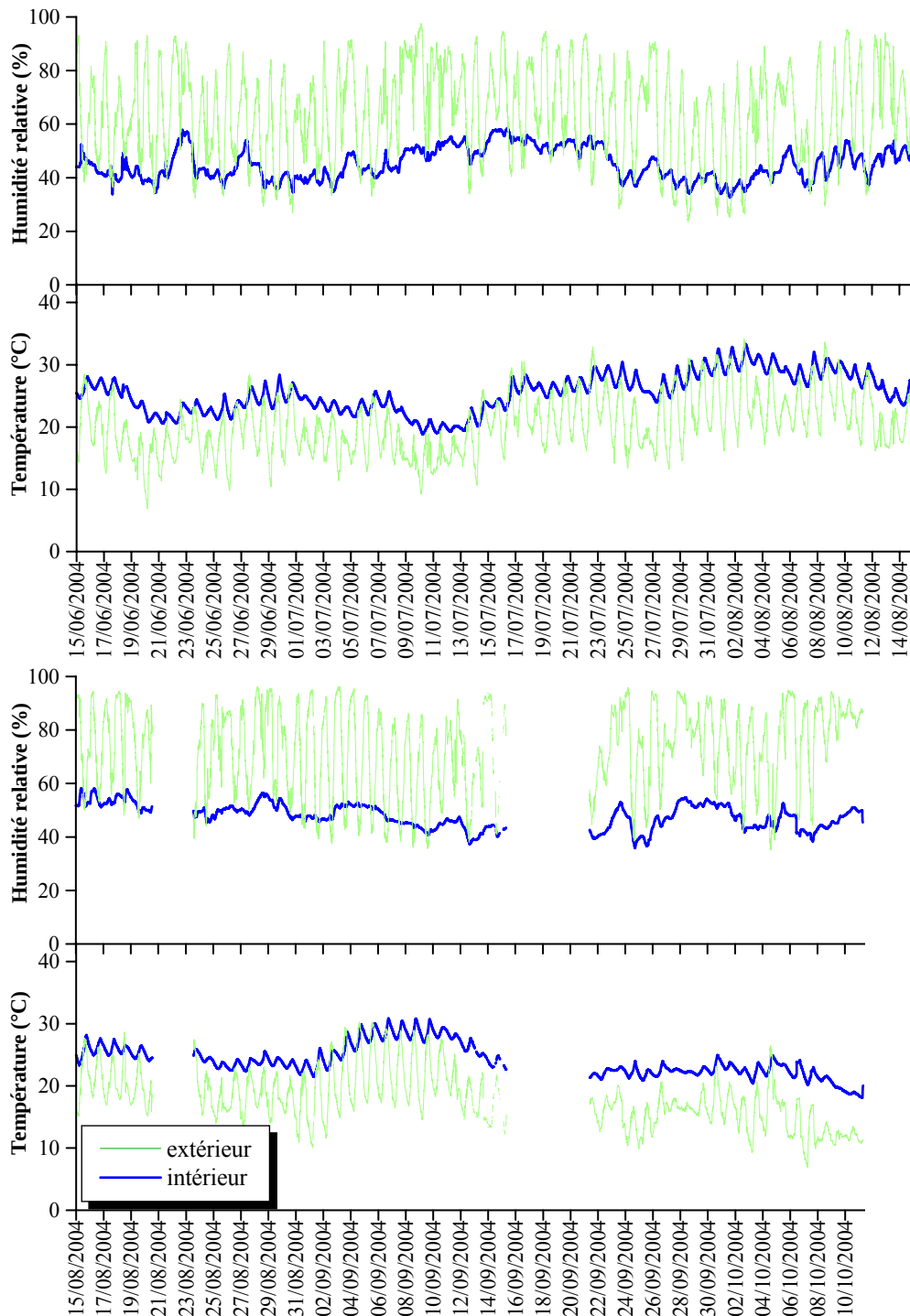


Figure IV-9 : Mesures de la température et de l'humidité relative en 2004

L'humidité relative moyenne mesurée en 2004 est égale à $68 \pm 17\%$ à l'extérieur contre $46 \pm 6\%$ à l'intérieur. Les écarts de valeurs sont plus importants à l'extérieur avec des mesures comprises entre 23% et 98% contre 33% et 58% à l'intérieur.

Pour 2004, les températures moyennes sont égales à $19 \pm 5^\circ\text{C}$ à l'extérieur et $25 \pm 3^\circ\text{C}$ à l'intérieur. Les variations de températures extérieures sont importantes avec des écarts pouvant dépasser 15°C au cours d'une même journée contre moins de 5°C à l'intérieur. A l'extérieur, la période la plus chaude est observée entre le 29 juillet et le 2 août avec des maxima supérieurs à 34°C observés le dernier jour. A l'intérieur, des températures supérieures à 30°C sont notées du 29 juillet au 11 août et avec un maximum de 33°C atteint le 2 août.

2.1.1.b) Evènements extrêmes

L'été 2003, et notamment le mois d'août, a été le plus chaud que la France ait connu ces cinquante dernières années avec des niveaux records de températures minimales et maximales enregistrés. Par rapport aux précédents étés chauds (1976, 1983 et 1994), les températures de 2003 sont supérieures de 2°C pour le niveau maximum et de 1,4°C pour le niveau minimum sur l'ensemble du territoire [Météo France, 2003 ; 2004]. L'été 2003 est considéré comme « caniculaire », car présentant des épisodes de températures élevées, de jour comme de nuit, sur une période prolongée. La durée, près de deux semaines, et l'intensité de cette canicule lui confèrent un caractère exceptionnel. Les records absolus de température maximale ont été battus au cours des douze premiers jours d'août 2003 avec des températures supérieures à 40°C observées dans 15% des stations météorologiques, y compris en Bretagne ce qui n'était encore jamais arrivé depuis le début des mesures de température. Le nombre de jours de dépassant des seuils de 35°C et 40°C sur le territoire est présenté sur la Figure IV-10.

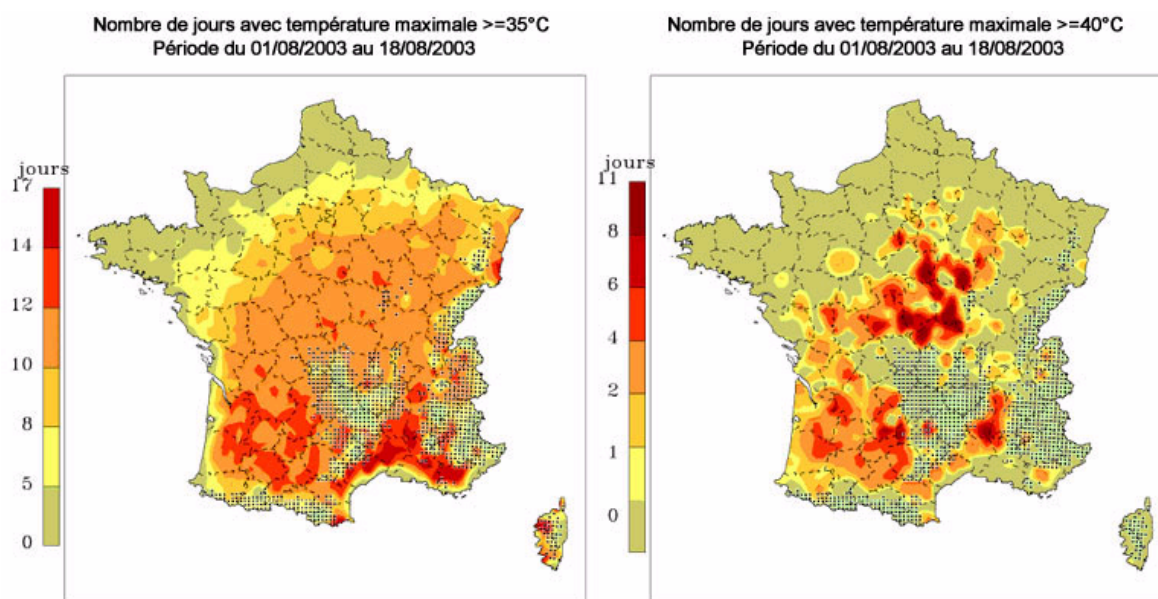


Figure IV-10 : Nombre de jours avec une température maximale supérieure à 35°C et 40°C [Météo France, 2003]

La chronologie des températures maximales et minimales moyennées sur l'ensemble du territoire français est présentée en Annexe 7. Une montée progressive des températures maximales d'une valeur proche des normales jusqu'à des valeurs supérieures à 35°C est apparue entre le 1^{er} et le 5 août et se maintient jusqu'au 13 août. A Paris, ce seuil de 35°C a été dépassé pendant plus de 9 jours consécutifs du 4 au 12 août. Sur cette séquence, les températures moyennes ont été de 23,4°C pour les minima et 38,1°C pour les maxima, soit une température moyenne globale de 30,8°C. De plus les 11 et 12 août le record absolu de température minimale (24°C en 1976) a été nettement dépassé. Les pays voisins de la France ont également été touchés par cette canicule. L'Espagne et l'Italie ont été concernées par la canicule de la première quinzaine d'août tandis que l'Andalousie a connu une canicule plus sévère, mais sa population a un seuil de tolérance de température (seuil biocritique) de 41°C, bien supérieur à celui de la France [Météo France, 2004].

Sur l'ensemble du territoire, les températures moyennes mensuelles des mois de juin et juillet 2004 ont globalement été conformes aux valeurs normales. Pour les mois d'août, de septembre et d'octobre, des températures supérieures ont été observées avec des écarts généralement de 1 à 2°C voire très localement de 3°C, par rapport aux températures normales de chaque mois. La période estivale 2004 n'a pas présenté d'épisodes météorologiques extrêmes au contraire de l'été 2003 [Météo France, 2005].

Une comparaison des températures mesurées à l'intérieur de la pièce d'étude lors des campagnes 2003 et 2004 met en évidence une température maximale supérieure de 5°C en période de canicule. Les événements extrêmes de températures observés à l'extérieur se répercutent donc également à l'intérieur de la pièce.

2.1.2. VENTILATION

Pour les deux premières campagnes, des mesures ont été effectuées régulièrement pour vérifier le taux de ventilation alors fixé à 1 vol·h⁻¹. En 2004, un suivi continu du renouvellement d'air de la pièce a complété ce contrôle. Les valeurs moyennes et extrêmes des TRA mesurés en 2004 pour les différents régimes appliqués sont synthétisées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Mesures du TRA lors de la campagne 2004

Période	20-août 26-août	22-sept. 24-sept.	26-août 22-sept.	24-sept. 11-oct.	16-août 20-août	14-juin 5-août	5-août 16-août	cumul
TRA (vol·h ⁻¹)	0,50 ± 0,17 (0,25/0,89)	0,51 ± 0,06 (0,35/0,79)	0,63 ± 0,07 (0,32/1,02)	0,91 ± 0,05 (0,69/1,07)	0,93 ± 0,08 (0,63/1,11)	0,99 ± 0,13 (0,65/1,38)	2,41 ± 0,04 (2,25/2,55)	1,00 ± 0,50 (0,25/2,55)

Le TRA de référence pendant cette campagne a été de 1 vol·h⁻¹. Entre le 5 et le 16 août, un TRA beaucoup plus fort a été utilisé (2,41 ± 0,04 vol·h⁻¹). Entre le 20 août et le 24 septembre, des niveaux de TRA plus faibles ont été appliqués dans la pièce. Toutefois, des problèmes de stabilité du système d'extraction sont apparus au début de cette période, lors des réglages trop faibles de TRA. Ainsi, seule la période du 26 août au 22 septembre a présenté des valeurs cohérentes (0,63 ± 0,07 vol·h⁻¹). Au final, pour l'ensemble de la campagne, le TRA moyen a été égal à 1,00 ± 0,50 vol·h⁻¹.

Aux Etats-Unis, des séries mesures de TRA dans des logements ont abouti à des valeurs comprises entre 0,3 vol·h⁻¹ et 1,9 vol·h⁻¹ [Weschler et al., 1994] d'une part, et 0,2 vol·h⁻¹ et 2 vol·h⁻¹ pour une valeur moyenne de 0,76 vol·h⁻¹ [Weschler, 2000] d'autre part. Des études menées en Suède ont révélé des TRA compris entre 0,5 vol·h⁻¹ et 1,2 vol·h⁻¹ dans le cas d'une habitation avec ventilation naturelle, entre 0,5 vol·h⁻¹ et 0,7 vol·h⁻¹ dans le cas d'une habitation équipée d'une ventilation mécanique et entre 0,3 vol·h⁻¹ et 1,0 vol·h⁻¹ dans le cas d'écoles avec ventilation naturelle [Kraenzmer, 1999].

Lors de la campagne pilote de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur [OQAI, 2002], les TRA ont été évalués sur la base de mesures de CO₂. Pour un volume moyen des pièces étudiées de 24 m³, les valeurs calculées varient de 0,8 vol·h⁻¹ à 2,4 vol·h⁻¹.

Les différents TRA appliqués dans la pièce d'étude sont donc représentatifs de valeurs classiquement observés dans des logements.

2.2. NO, NO₂ et O₃

2.2.1. CONCENTRATIONS EXTERIEURES ET INTERIEURES

2.2.1.a) Profils des concentrations

Les mesures des concentrations d'ozone (O₃) ont été effectuées lors des campagnes 2003 et 2004 et celles des oxydes d'azote (NO et NO₂) ont été réalisées à partir du 22 juillet 2004. Les résultats de 2003 sont présentés sur la Figure IV-11 et ceux de 2004 sur les Figure IV-12 et Figure IV-13.

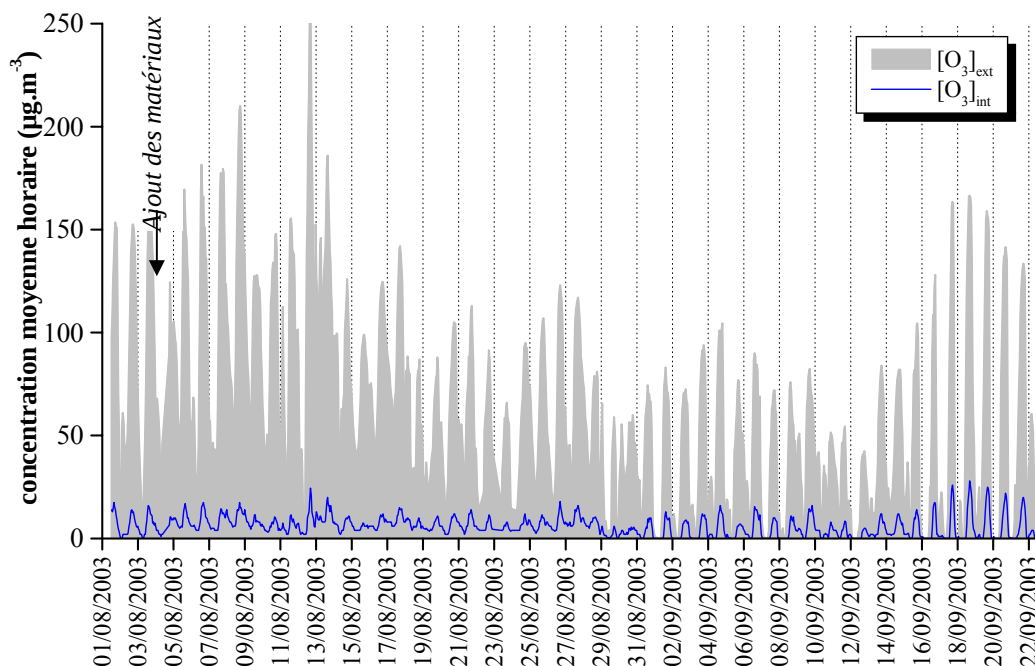
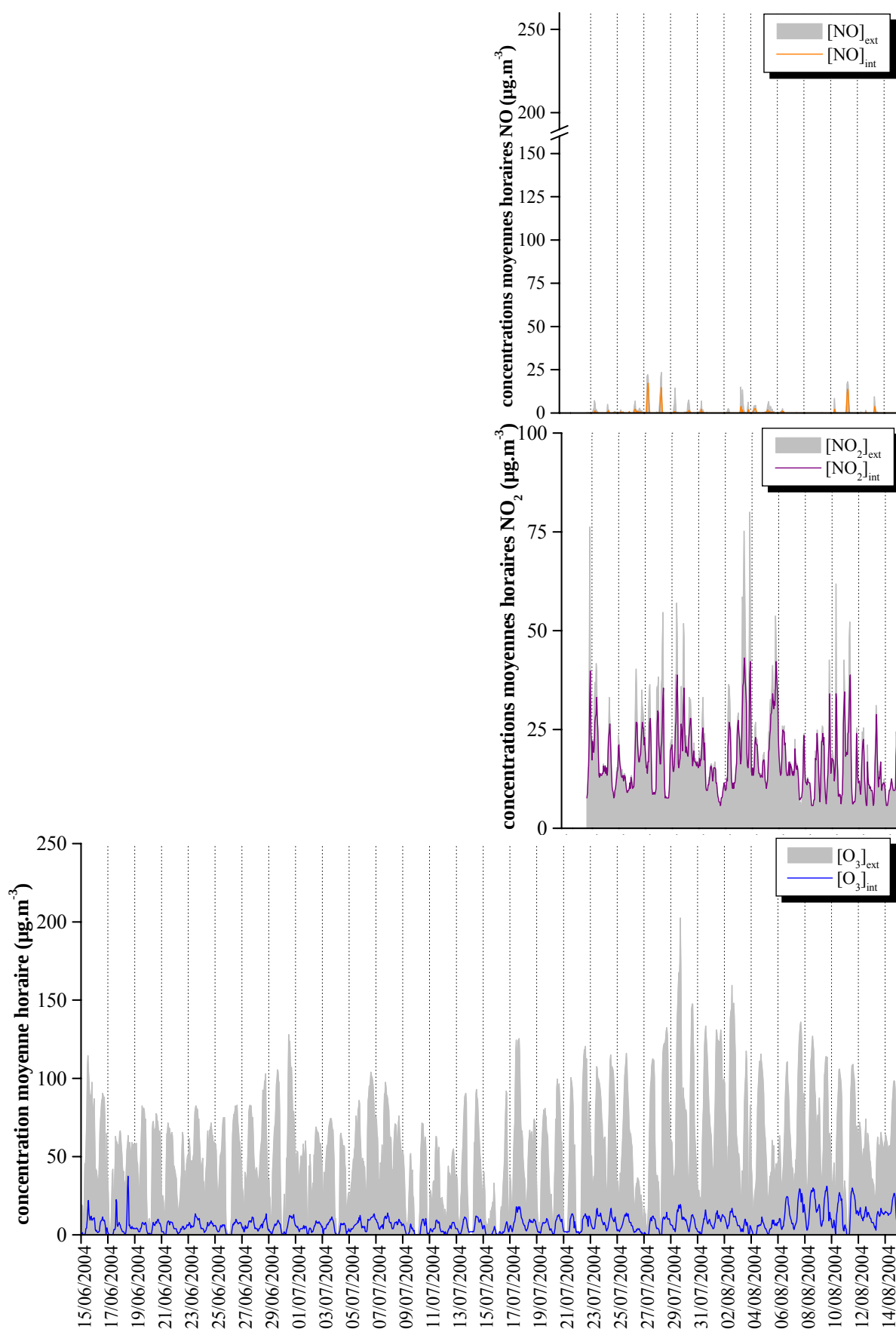


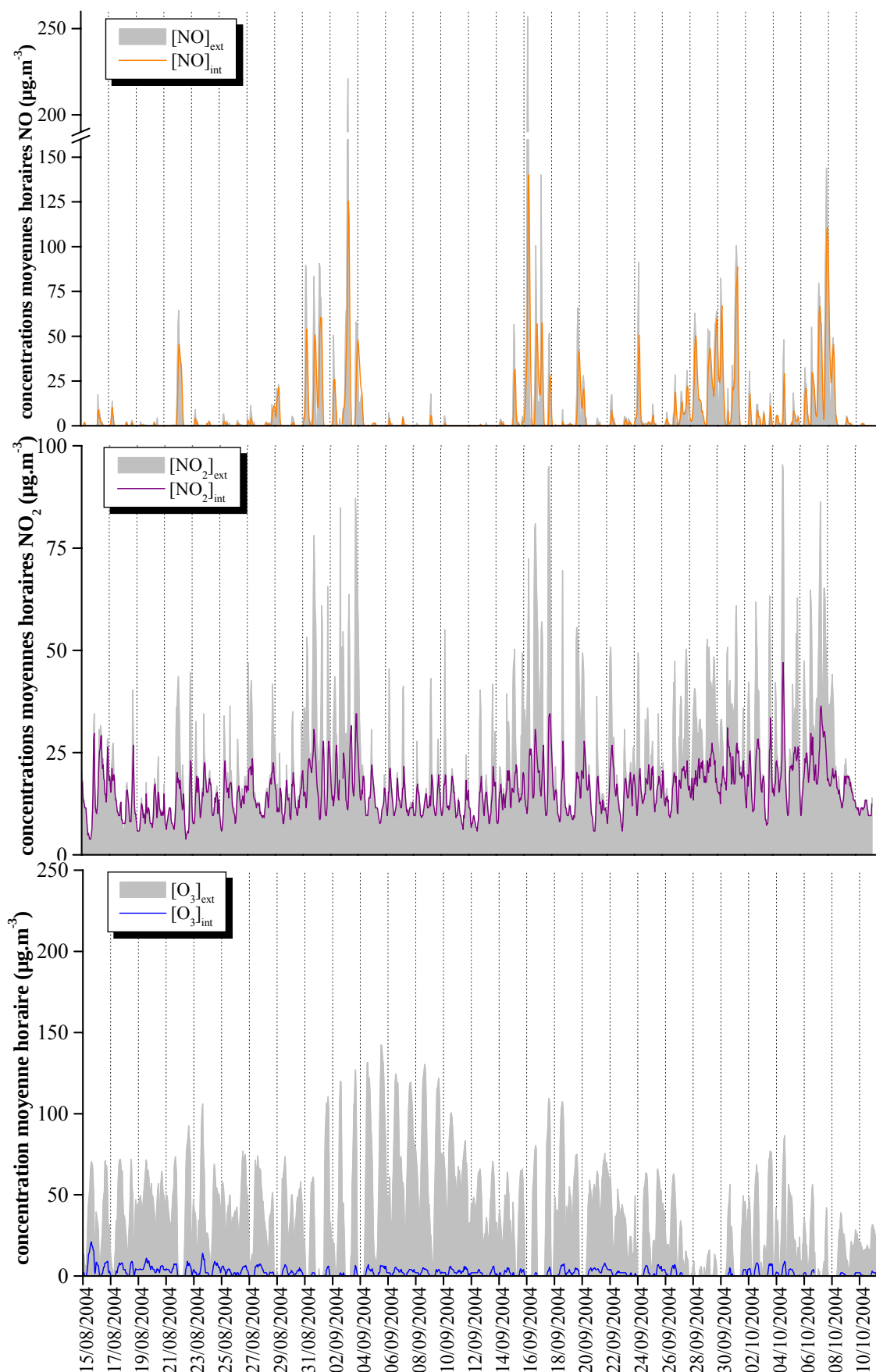
Figure IV-11 : Concentrations extérieures et intérieures d'ozone en 2003

La première quinzaine du mois d'août 2003 est marquée par de nombreux épisodes de pics de pollutions à l'ozone dans l'air extérieur avec des concentrations maximales supérieures à 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'événement le plus important survient le 12 août avec un niveau de 274 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ atteint à 17 htu. Du 15 juillet au 15 septembre, les épisodes de pollution à l'ozone sont moins élevés et les concentrations maximales ne dépassent pas 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La dernière quinzaine du mois de septembre est marquée par une augmentation du niveau de pollution à l'ozone avec des maximums horaires supérieurs à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ voire à 150 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ du 18 au 20 septembre.

A l'intérieur de la pièce, les concentrations horaires d'ozone sont comprises entre 0 et 28 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et suivent la même dynamique que les concentrations extérieures. Durant le mois d'août, les concentrations intérieures sont faibles mais atteignent rarement des valeurs nulles, au contraire du mois de septembre où l'ozone n'est plus détecté pendant la plupart des nuits.

Les profils observés à l'extérieur et à l'intérieur ne présente pas de décalage temporel significatif sur le pas de temps considéré.

Figure IV-12 : Concentrations de NO, NO_2 et d'ozone entre le 15 juin et le 14 août 2004

Figure IV-13 : Concentrations de NO, NO_2 et d'ozone entre le 15 août et le 12 octobre 2004

Une grande variabilité caractérise les mesures de NO en 2004. Des pics de concentrations apparaissent ponctuellement au cours du mois d'août et leur fréquence s'accroît à partir du 22 août, avec des concentrations horaires supérieures à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'extérieur. Entre le 29 août et le 4 septembre, des épisodes de pics de concentration surviennent quotidiennement avec des concentrations horaires supérieures à $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les jours suivants, le niveau de NO diminue avant de nouveaux pics apparaissant presque quotidiennement à partir du 15 septembre. Les événements majeurs sont observés le 16 septembre et le 8 octobre, avec respectivement plus de $250 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et de $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de NO mesurés à l'extérieur. Les journées des 17, 20, 24 septembre, du 27 septembre au 1^{er} octobre et du 6 au 10 octobre présentent des concentrations extérieures supérieures à $50 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A l'intérieur de la pièce, les concentrations de NO suivent la même dynamique qu'à l'extérieur, avec un niveau de concentration légèrement inférieur. L'apparition des maxima est globalement simultanée sur le pas de temps considéré, et des décalages d'une à deux heures peuvent apparaître pour certains épisodes (le 4 et du 15 au 18 septembre 2004).

Sur toute la période, des pics de concentrations de NO₂ sont observés une à deux fois par jour à l'extérieur. Des concentrations horaires supérieures à $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ sont observées le 23 juillet, les 3 et 4 août, du 31 août au 4 septembre, du 16 au 19 septembre, le 5 et le 8 octobre. Le niveau maximal atteint est de $95 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ le 18 août et le 5 septembre. Les concentrations intérieures de NO₂ présentent la même évolution que les concentrations extérieures, pour un niveau de concentration sensiblement plus faible. Les profils extérieurs et intérieurs de NO₂ présentent une bonne synchronisation.

Des pics de concentrations d'ozone apparaissent quotidiennement à l'extérieur de la pièce mais durant la première partie de cette période estivale, les niveaux maximums enregistrés dépassent rarement $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Des situations de pics de pollution à l'ozone sont observés plus tard, entre la dernière semaine du mois de juillet et la première du mois d'août. Durant cette période, les événements majeurs sont notés les 29 et 30 juillet ainsi que le 2 août, avec des concentrations horaires respectivement égales à $202 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $147 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $159 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. A partir du 12 août, les niveaux extérieurs d'ozone diminuent puis la seconde partie du mois de septembre est marquée par une nouvelle augmentation des concentrations extérieures avec des maxima horaires supérieurs à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ observés tous les jours du 1^{er} au 9 septembre. Les concentrations d'ozone à l'intérieur de la pièce sont nettement inférieures aux concentrations extérieures tout en suivant le même profil journalier d'évolution. Il n'y a pas de décalage temporel entre les deux profils d'ozone. En période nocturne, la concentration d'ozone à l'intérieur de la pièce atteint fréquemment des valeurs nulles.

2.2.1.b) Analyse statistique

Une analyse statistique des concentrations horaires de NO, NO₂ et O₃ a été réalisée pendant et après la canicule (2003), pour chaque période de TRA (2004) et pour l'intégralité de chaque campagne (cumul), Tableau IV-3.

Les moyennes, les minima et les maxima, les quartiles inférieurs et supérieurs (P_{25} , P_{75}) et les médianes des concentrations horaires ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) extérieures (C_{ext}) et intérieures (C_{int}) de chaque composés sont présentés. Les ratios I/E moyens journaliers des concentrations extérieures et intérieures sont également figurés. Ces ratios correspondent à la moyenne des ratios I/E journaliers sur la période de mesures considérée. L'écart-type est indiqué, tout comme le nombre de jours utilisé pour établir la moyenne précisée en indice près de l'écart-type.

Tableau IV-3 : Concentrations horaires ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ratios I/E journaliers et vitesses apparentes de dépôt ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) pour NO , NO_2 et O_3

NO		C _{ext}							C _{int}							Ratio I/E jour
Période	TRA	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max			
2004	20/26-août	0,50	3	0	0	0	1	64	2	0	0	0	0	46	0,96 ₁	
	22/24-sept.	0,51	7	0	0	1	3	91	4	0	0	0	2	51	nm ₀	
	26-août/22-sept.	0,63	8	0	0	0	3	257	6	0	0	0	2	140	0,82 ± 0,23 ₁₂	
	24-sept./12-oct.	0,91	12	0	0	2	12	144	11	0	0	2	14	111	0,91 ± 0,25 ₁₃	
	16/20-août	0,93	1	0	0	0	1	14	1	0	0	0	0	10	0,87 ₁	
	22-juil./05-août	0,99	1	0	0	0	1	23	0	0	0	0	0	17	0,62 ± 0,09 ₂	
	05/16-août	2,41	1	0	0	0	0	18	0	0	0	0	0	14	0,73 ₁	
	cumul	1,00	6	0	0	0	2	257	5	0	0	0	1	140	0,85 ± 0,23 ₃₀	

NO ₂		C _{ext}							C _{int}							Ratio I/E
Période	TRA	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max			
2004	20/26-août	0,50	15	4	10	13	19	45	13	4	10	12	16	23	0,82 ± 0,11 ₅	
	22/24-sept.	0,51	19	6	14	17	22	49	14	6	12	14	17	20	0,89 ± 0,09 ₂	
	26-août/22-sept.	0,63	23	4	12	16	29	95	15	0	11	14	18	35	0,73 ± 0,17 ₂₆	
	24-sept./12-oct.	0,91	27	6	15	23	36	95	19	7	15	18	22	47	0,71 ± 0,13 ₁₆	
	16/20-août	0,93	13	4	9	11	18	40	13	6	9	12	16	27	0,95 ± 0,03 ₃	
	22-juil./05-août	0,99	20	5	12	17	25	80	18	6	12	16	22	43	0,90 ± 0,08 ₁₃	
	05/16-août	2,41	16	4	10	13	21	62	15	4	10	13	19	42	0,96 ± 0,04 ₁₀	
	cumul	1,00	21	4	12	17	27	95	16	0	11	15	19	47	0,80 ± 0,16 ₇₅	

O ₃		C _{ext}							C _{int}							Ratio I/E	v' _d
Période	TRA	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max	Moy	Min	P ₂₅	Méd	P ₇₅	Max				
2003	1 ^{er} /17-août	1	96	0	58	91	128	274	8	0	5	8	11	25	0,08 ± 0,01 ₁₇	0,152	
	17-août/24-sept.	1	46	0	15	41	70	167	5	0	1	4	8	28	0,11 ± 0,02 ₂₉	0,107	
	cumul	1	62	0	25	56	89	274	6	0	2	6	9	28	0,10 ± 0,02 ₄₆	0,119	
2004	20/26-août	0,50	43	0	28	41	55	106	4	0	2	4	6	14	0,09 ± 0,01 ₆	0,067	
	22/24-sept.	0,51	23	0	11	23	39	54	1	0	0	0	2	3	0,04 ± 0,02 ₂	0,162	
	26-août/22-sept.	0,63	47	0	20	46	67	143	2	0	0	2	4	8	0,04 ± 0,02 ₂₈	0,200	
	24-sept./12-oct.	0,91	21	0	3	16	32	87	1	0	0	0	2	9	0,06 ± 0,02 ₁₆	0,188	
	16/20-août	0,93	43	0	31	47	57	72	4	0	2	4	7	11	0,10 ± 0,02 ₅	0,110	
	18-juin/05-août	0,99	54	0	29	52	75	203	6	0	3	6	9	20	0,11 ± 0,02 ₅₂	0,106	
	05/16-août	2,41	59	0	37	56	73	136	13	0	7	13	18	31	0,21 ± 0,04 ₁₂	0,120	
	cumul	1,00	47	0	21	45	66	203	5	0	1	4	7	38	0,10 ± 0,05 ₁₂₁	0,119	

2.2.1.c) Niveaux de concentrations

♦ A l'extérieur

Les conditions météorologiques particulières de l'année 2003 (fortes températures, exceptionnelle durée d'ensoleillement, fréquentes périodes anticycloniques, faible pluviométrie, mauvaises conditions de dispersion) ont été à l'origine du nombre record d'épisodes de pics de pollution à l'ozone observé lors de cette étude mais également sur l'ensemble du territoire. Pour la région Ile-de-France, des dépassements du seuil d'information ont été enregistrés chaque jour durant la première quinzaine du mois d'août. La concentration horaire maximale a été enregistrée le 8 août 2003 en zone rurale sud – ouest (Forêt de Rambouillet) avec $282 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ [AIRPARIF, 2003]. Toutefois, le seuil d'alerte n'a jamais été déclenché dans la mesure où la réglementation alors en vigueur associait à son déclenchement une concentration horaire supérieure à $360 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Chapitre I, page 19).

L'été 2004, très fortement contrasté avec l'été caniculaire 2003, a été caractérisé par des conditions météorologiques plus favorables à la dispersion, avec peu de situations facilitant l'accumulation ou la formation des polluants. Cette période estivale s'apparente plus à l'été 2002 avec son ensoleillement faible et ses températures peu élevées. Seule la période de fin juillet à début août a présenté un ensoleillement durable, des températures plus élevées et peu de vent, qui se traduisent par six journées consécutives de dépassement du seuil d'information de la population pour l'ozone sur la région Ile-de-France (du 29 juillet au 3 août). Un épisode isolé de pic de pollution à l'ozone a également été observé le 4 septembre [AIRPARIF, 2004]. Les seuils définis pour NO_2 sont rappelés en Annexe 8 et aucun épisode de pic de pollution à NO_2 n'a été observé en Ile-de-France durant l'été 2004.

En Ile-de-France, le nombre de jours de dépassement de l'objectif qualité pour l'ozone, ou seuil de protection pour la santé ($110 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est deux fois plus important en 2003 qu'en 2002 et 2004, Figure IV-14 [AIRPARIF, 2005].

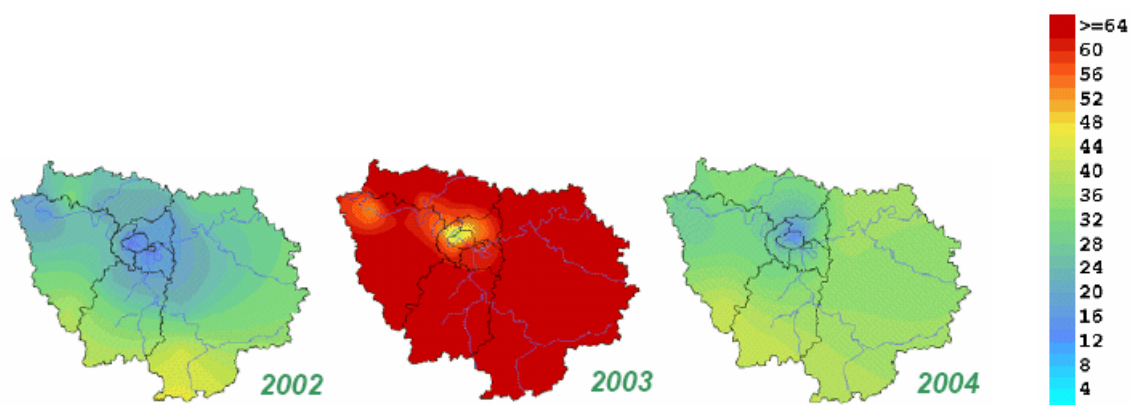


Figure IV-14 : Nombre de jours de dépassement de l'objectif qualité l'ozone

Pour les mesures réalisées dans MARIA, une concentration horaire d'ozone supérieure au premier seuil d'alerte ($240 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est atteinte le 12 août 2003 tandis que le seuil d'information de la population ($180 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) est dépassé quatre fois en 2003 (6, 7, 8 et 13 août) et 1 fois en 2004 (29 juillet). Aucun seuil n'est dépassé pour NO_2 en 2004.

♦ A l'intérieur

A l'intérieur de la pièce, les concentrations de NO et de NO_2 sont légèrement inférieures aux concentrations extérieures tandis que celles d'ozone sont nettement plus faibles que les concentrations extérieures. Les concentrations horaires moyennes sur la période 2004 sont égales à $5 \pm 14 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, $16 \pm 6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $5 \pm 5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement pour NO , NO_2 et O_3 .

La plupart des études concernant les NO_x présentent essentiellement les résultats des mesures de NO₂, dont l'impact sanitaire est établi et pour lequel une législation existe. Le Tableau IV-4, réalisé d'après les inventaires Mosqueron [2001] et Mosqueron et Nedellec [2004], rassemble plusieurs études apportant des informations sur les niveaux de pollution en NO₂ à l'intérieur des logements. Les résultats sont très hétérogènes et conditionnés par la présence de sources intérieures de NO₂ liées à l'utilisation d'appareil à gaz (cuisinière, chauffage, chauffe-eau) et à la fumée de tabac. En l'absence de ces sources, les concentrations intérieures de NO₂ sont sensiblement inférieures aux concentrations extérieures.

Tableau IV-4 : Concentrations de NO₂ dans les environnements intérieurs

Etudes	Localisation	Méthodologie	Résultats (µg·m ⁻³)
APPA, 2003	Lille – Dunkerque	Passifs (2 j.)	27 – 26
OQAI, 2002	Régions Nord, Est et PACA	Passifs (7 j.)	5 – 59 ^{Cu}
^E Mosqueron et al., 2002	Paris	Passifs (7 j.)	31,5
Gauvin, 2001	Paris – Grenoble – Nice	Passifs (2 j.)	41 – 31 – 35 ^{NA} & 38 – 37 – 51 ^A
Gerber et al., 1995	Montpellier	Passifs (5 j., 14 j.)	25 à 32 ^{SI} – 16 à 21
Barguil et al., 1990	Paris	Analyseurs	30
^E Kousa et al., 2001	Helsinki – Bâle – Prague	Passifs (7 j.)	18 – 27 – 43
^E Lai et al., 2004	Oxford	Passifs (7 j.)	26,9

^E : Etude EXPOLIS. ^{SI} : avec sources intérieures de NO₂. ^{Cu} : dans les cuisines. ^{NA} : enfants non asthmatiques.

^A : enfants asthmatiques.

Une comparaison est difficile avec les résultats dans MARIA, dans la mesure où aucune source intérieure de NO₂ n'était présente. De plus, exception faite des mesures de Barguil et al. [1990], la méthodologie employée lors des études (prélèvements passifs) a été différente de celle utilisée ici (analyseur automatique).

Des mesures conjointes de trois polluants sont présentées dans quelques travaux. Les concentrations intérieures moyennes en période estivale mesurées dans un appartement parisien [Kirchner et al., 2001 ; 2002] varient de 9 à 19 µg·m⁻³ pour NO, de 38 à 61 µg·m⁻³ pour NO₂ et de 1 à 18 µg·m⁻³ pour O₃. Ces valeurs sont issues de mesures directes à l'aide d'analyseurs automatiques, comme lors de cette étude.

2.2.1.d) Définitions de profils moyens journaliers

A partir des mesures quart-horaires, les profils moyens journaliers des concentrations d'ozone à l'extérieur et à l'intérieur ainsi que du ratio I/E sont établis. Les périodes inférieures à deux jours ne sont pas concernées tout comme celles se situant aux limites de stabilité de l'extracteur. Sur l'ensemble des campagnes, les séries de mesures définies sont :

- « 2003 'canicule' » correspond à la première quinzaine d'août 2003 avec des températures extérieures élevées et de nombreux épisodes de pollution à l'ozone (TRA fixé à 1 vol·h⁻¹).
- « 2003 » et « 2004 » représentent des périodes estivales sans épisodes extrêmes de températures ou de pollutions, le TRA étant réglé à 1 vol·h⁻¹.
- « 2004 'ozone faible' » est une période durant laquelle le niveau maximal d'ozone extérieur ne dépasse pas 75 µg·m⁻³ donc en absence de pic de pollution à l'ozone.
- « 2004 'ventilation faible' » et « 2004 'ventilation forte' » correspondent à des périodes de modification du TRA appliqué dans la pièce, respectivement 0,63 vol·h⁻¹ et 2,41 vol·h⁻¹.
- « 2004 'automne' » constitue la fin de la période estivale caractérisée par des conditions climatiques moins favorable à l'apparition de pic de pollution photochimique à l'ozone.

Les profils de concentrations extérieures et intérieures d'ozone et du ratio I/E de l'ozone sont présentés sur la Figure IV-15.

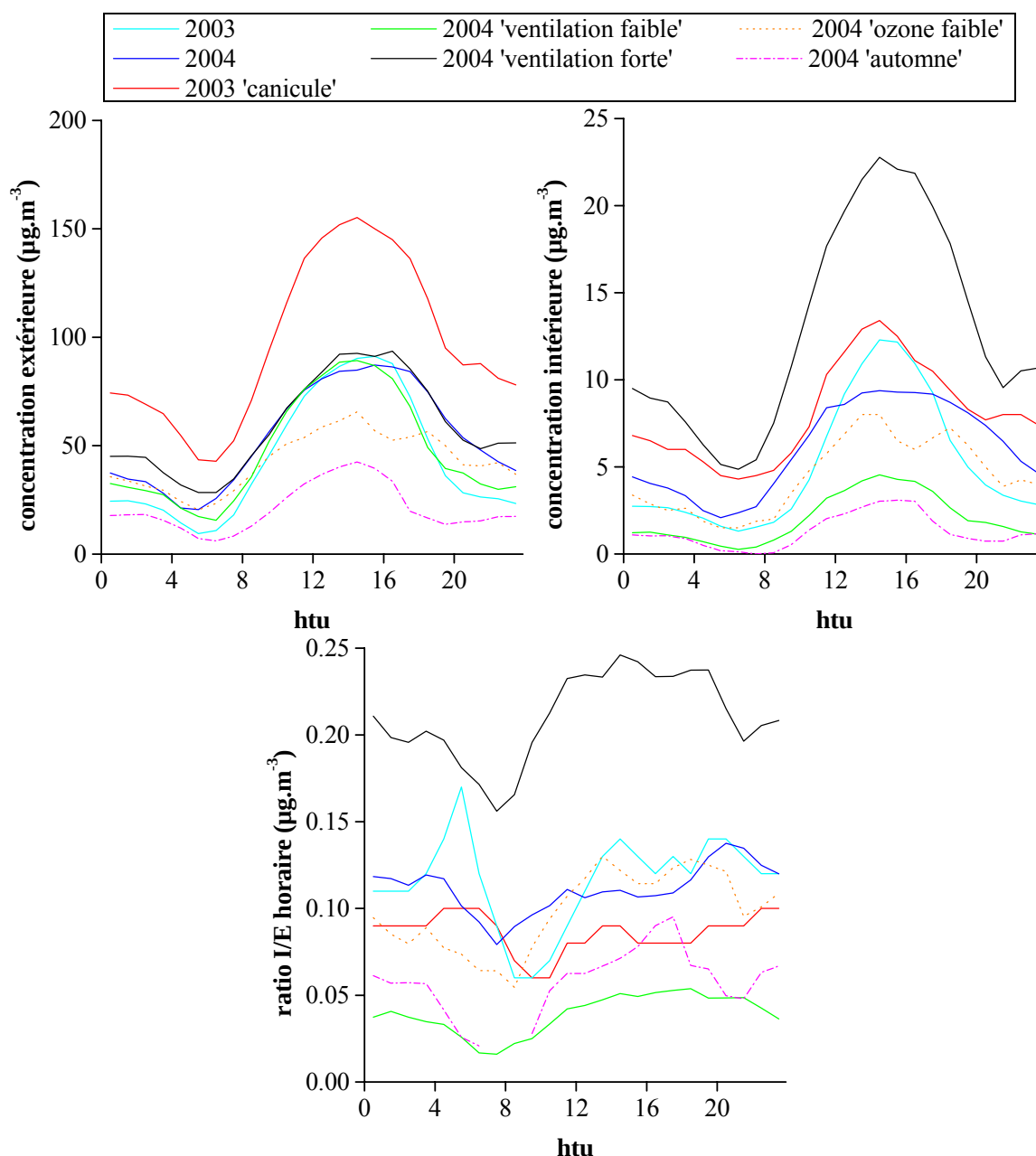


Figure IV-15 : Profils moyens journaliers des concentrations extérieures et intérieures d'ozone ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) et profil moyen journalier du ratio I/E de l'ozone

A l'extérieur, un pic de concentration d'ozone apparaît entre 7 htu et minuit, la concentration d'ozone diminuant fortement durant la nuit. La concentration minimale est atteinte à 7 htu et la concentration maximale entre 12 htu et 18 htu. La première quinzaine du mois d'août 2003 ('canicule') se distingue des autres profils avec une concentration maximale supérieure à $150 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 15 htu. Deux autres profils particuliers sont également à remarquer : la période 'ozone faible' se traduit par des niveaux d'ozone inférieurs, tout comme la période 'automne' marquant la fin de la période estivale à proprement parler. En dehors de ces trois séries, les profils moyens journaliers d'ozone obtenus pour les autres périodes de mesures sont semblables.

A l'intérieur, la dynamique de l'ozone est corrélée au profil extérieur, sans décalage temporel, avec un minima obtenu à 7 htu et un pic de concentration observé entre 12 htu et 18 htu. Les profils moyens obtenus en 2003 en et hors période de canicule sont sensiblement identiques. Pour les mêmes conditions de ventilation, un niveau de concentration inférieur est observé en 2004. La diminution du niveau de ventilation ou du niveau d'ozone extérieur ('ozone faible' et 'automne') conduit à des profils moyens d'ozone inférieurs. Une augmentation de la ventilation entraîne, au contraire, des niveaux de concentrations d'ozone intérieures supérieures.

Le profil moyen du ratio I/E de l'ozone, comporte deux phases avec une diminution nette entre 6 htu et 8 htu. Cette chute des valeurs peut s'expliquer par la diminution de la concentration d'ozone intérieure entraînant des valeurs de concentrations et donc de ratios I/E parfois nulles. Pour les séries '2003' et '2004', les profils moyens journaliers sont semblables, tout comme celui de la série estivale 'ozone faible'. Des profils inférieurs sont observés en période de canicule et avec une ventilation diminuée.

Les séries de mesures détaillées présentées dans le paragraphe 2.2. sont caractéristiques de ces profils moyens journaliers définis sur les périodes des différents scénarii. Par comparaison des résultats de ces séries particulières, l'influence de plusieurs conditions environnementales sur les composés (COV et aldéhydes) identifiés dans la pièce peut être étudiée.

2.2.2. RATIOS I/E, INFLUENCE DES MATERIAUX ET DE LA VENTILATION

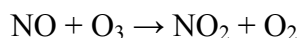
2.2.2.a) Ratios I/E des concentrations

Tous taux de ventilation et paramètres extérieurs confondus, les ratios I/E moyens journaliers calculés sont compris entre 0,62 et 0,96 pour NO, entre 0,71 et 0,96 pour NO₂ et entre 0,04 et 0,21 pour l'ozone (Tableau IV-3). Pour NO, les ratios sont entachés d'une incertitude relativement importante. La variabilité des mesures, correspondant à des valeurs fortes d'écart-types, traduit l'apparition sporadique des pics de concentrations de NO observés à l'extérieur de la pièce durant l'été 2004. Ces épisodes sont très isolés et relativement brefs, de l'ordre de quelques heures. Toutefois, lors de situations extrêmes (concentrations de NO supérieures à 75 µg·m⁻³), la durée du pic est plus importante à l'intérieur de la pièce et s'étend sur la fin de journée. Des ratios I/E journaliers supérieurs à 1 sont ponctuellement mesurés.

A la suite de campagnes de mesures conduites dans des écoles de l'ouest de la France [Blondeau et al., 2002 ; 2004], des ratios I/E moyens pour chacun des trois polluants ont été calculés. Les valeurs obtenues en période estivale ont été comprises entre 0,5 et 1,0 pour NO, entre 0,9 et 1,0 pour NO₂ et entre 0 et 0,5 pour l'ozone. Lors de la campagne pilote de l'OQAI, le ratio I/E moyen de NO₂ observé dans les cuisines était égal à $1,20 \pm 0,55$ pour des valeurs extrêmes de 0,20 et 3,02 [OQAI, 2002]. Une étude menée dans un appartement de la proche banlieue parisienne en période estivale [Kirchner et al., 2001 ; 2002] a rapporté des ratios I/E compris entre 0,53 et 0,74 pour NO, entre 0,94 et 1,20 pour NO₂ et entre 0,05 et 0,55 pour O₃. Le Tableau I-3 présente une synthèse des ratios I/E de l'ozone de plusieurs études dont certaines sont rappelées ici. Des mesures effectuées dans un bureau d'un immeuble du New-Jersey [Weschler et al., 1989] ont mis en évidence des ratios I/E moyens de 0,22 – 0,54 – 0,71 selon la face de l'immeuble considérée. Dans six maisons occupées par des non-fumeurs et situées dans le centre du New-Jersey, les ratios I/E de l'ozone ont été compris entre 0,16 et 0,51 pour une moyenne de $0,33 \pm 0,14$ dans le cas de l'utilisation d'un système de ventilation automatique et sans utilisation de la gazinière [Zhang et Liroy, 1994]. Les valeurs obtenues pour les ratios I/E de NO et de l'ozone sont relativement proches de nos mesures tandis que celles observées pour le ratio I/E de NO₂ diffèrent légèrement, notamment par l'absence de sources intérieures dans la pièce d'étude.

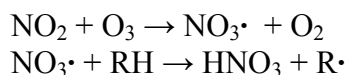
Pour les trois composés, les ratios I/E moyens calculés dans le cadre de cette étude sont inférieurs à 1, mettant ainsi en évidence l'existence de puits de NO, de NO₂ et de O₃ dans la pièce d'étude.

Le puits de NO est en général lié à une réaction en phase homogène impliquant l'ozone selon le mécanisme suivant :



La constante de vitesse, du second ordre, de cette réaction est égale à $3 \cdot 10^{-2} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 25°C [Finlaysson-Pitts et Pitts, 2000]. Une réaction de NO sur les surfaces peut également constituer un puits de NO, mais ce dépôt est minoritaire devant la réaction avec l'ozone [Nazaroff et al., 1993]. Dans les conditions expérimentales des campagnes, le temps de demi-vie de NO, après son entrée dans la pièce, est évalué à 1 minute. Ce temps est trop court pour permettre une réaction de NO sur les surfaces.

La réaction entre NO et l'ozone est génératrice de NO₂, ce qui devrait se traduire par des concentrations supérieures à l'intérieur pour ce composé. Or, NO₂ peut également réagir avec l'ozone en formant O₂ et le radical NO₃•, pouvant conduire à la formation d'acide nitrique [Pitts et al., 1985 ; Weschler et al., 1992a].



Toutefois, la constante de vitesse de cette réaction, égale à $9 \cdot 10^{-5} \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 25°C [Finlaysson-Pitts et Pitts, 2000] est nettement plus faible que celle de NO et il est généralement admis que cette réaction influence peu les concentrations intérieures de NO₂ et d'ozone. Un autre puits de NO₂ intervient et des réactions en phase hétérogène sont invoquées, la disparition de NO₂ ne pouvant être associée à une photolyse du composé puisque les campagnes sont réalisées dans l'obscurité. En présence de matériaux à surface spécifique élevée, une disparition significative de ce composé a été observée [Nazaroff et al., 1993 ; Grøntoft et Raychaudhuri, 2004]. Le dépôt de NO₂ sur les surfaces conduit à la formation de NO, libéré dans la pièce, et d'ions nitrite et nitrate (NO₂⁻ et NO₃⁻) liés aux surfaces [Yamanaka, 1984]. Enfin, une autre réaction hétérogène entraîne la formation d'un précurseur des nitrosamines cancérigènes, l'acide nitreux (HONO).

Le puits d'ozone dans la pièce est constitué de réactions en phase hétérogène et homogène [Zhang et Lioy, 1994 ; Axley et al., 1994 ; Weschler et Schields, 1989 ; Weschler, 2000]. En plus des réactions en phase homogène avec NO et NO₂ précédemment décrites, des réactions d'ozonolyse de certains composés spécifiques et notamment d'alcènes sont possibles. Ces réactions sont toutefois minoritaires devant le mécanisme de dépôt d'ozone sur les surfaces. Des descriptions de la réaction d'ozonolyse des alcènes et du dépôt d'ozone sont présentées dans le Chapitre I.

A partir des ratios I/E journaliers obtenus, une vitesse apparente de dépôt de l'ozone peut-être calculée selon l'expression suivante :

$$\frac{C_{\text{int}}}{C_{\text{ext}}} = \text{ratio I/E} = \frac{\text{TRA}}{\text{TRA} + v'_d \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{pièce}}} \quad \text{IV.1}$$

avec C_{int} la concentration intérieure et C_{ext} la concentration extérieure de NO, NO₂ ou O₃ (μg·m⁻³), TRA le taux de renouvellement d'air (h⁻¹), (S/V)_{pièce} le rapport surface/volume de la pièce d'étude (m²·m⁻³).

Cette vitesse permet de caractériser l'élimination de O₃ par les surfaces en négligeant les réactions en phase homogène [Nazaroff et al., 1993].

Les vitesses apparentes de dépôt de l'ozone dans la pièce d'étude sont calculées pour chaque période de mesures et les résultats sont présentés dans le Tableau IV-3. Les valeurs obtenues sont comprises entre 0,067 et 0,2 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Ces mesures sont donc en accord avec les données issues de l'étude conduite dans un appartement parisien [Kirchner et al., 2001 ; 2002], pour laquelle les vitesses apparentes de dépôt ont été comprises entre 0,028 et 0,15 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$. Des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone dans des habitations et des bureaux comprises entre 0,025 et 0,062 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ sont classiquement rencontrées [Weschler, 2000] et une vitesse apparente moyenne de dépôt de l'ozone dans 43 logements du Sud de la Californie égale à $0,049 \pm 0,017 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ a été observée [Lee et al., 1999].

2.2.2.b) Influence de la présence de matériaux

Les mesures des concentrations des oxydes d'azote ne sont disponibles qu'à partir du 22 juillet 2004 et en l'absence de données avant l'ajout des matériaux, il n'est pas possible de discuter de leur influence sur les ratios I/E de ces deux composés. Les mesures des concentrations d'ozone ont débuté avant l'ajout des matériaux dans la pièce et un ratio I/E moyen journalier a été déterminé grâce à quatre journées de mesures, pour 2003 et 2004.

Avant la pose du lambris N en 2003, le ratio I/E moyen journalier est égal à $0,08 \pm 0,01$ contre $0,10 \pm 0,02$ (0,05 – 0,14) après l'ajout du matériau. Les vitesses de dépôt apparentes de l'ozone dans la pièce sans et avec le lambris N sont respectivement égales à 0,152 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 0,119 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

En 2004, le ratio observé avant l'ajout des trois matériaux est égal à $0,08 \pm 0,01$. Lorsque la dalle PS₂, la moquette envers SBR₂ et le lambris R sont ajoutés, le ratio est alors égal à $0,10 \pm 0,05$ (0,01 – 0,25). Les vitesses de dépôt apparentes calculées en 2004 sont donc identiques à celles de 2003 (à 0,152 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 0,119 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivement avant et après l'ajout des matériaux).

L'ajout de matériaux dans la pièce entraîne une augmentation du ratio I/E de l'ozone et une diminution de sa vitesse apparente de dépôt. La capacité de la pièce à éliminer l'ozone est diminuée par la présence des nouveaux matériaux. L'abattement d'ozone observé initialement provient de la réaction de l'ozone avec les surfaces d'origine constituant la pièce à savoir du béton et du plâtre, brut ou peint lors de la construction de la maison.

Des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone sur un panneau de plâtre cartonné ont été déterminées par Klenø et al. [2001] et les valeurs obtenues ont été de 0,8 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour l'échantillon brut et de 0,030 et 0,042 pour les échantillons peints. Plusieurs matériaux du type plâtre ont été testés par Moriske et al. [1998]. Les vitesses apparentes de dépôt de l'ozone sur deux échantillons sont égales à 0,02 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 0,05 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$.

Les essais en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III) ont conduit à des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone égales à 0,073 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ pour le lambris N, 0,0062 pour la dalle PS₂, 0,060 pour la moquette envers SBR₂ et 0,158 pour le lambris R.

L'ajout de matériaux présentant une réactivité notable vis-à-vis de l'ozone dans la pièce dont la capacité initiale à éliminer l'ozone est importante, ne se traduit pas par une amplification du phénomène. Le choix de ces matériaux a également été conditionné par leur capacité à émettre des composés susceptibles de réagir avec l'ozone en phase gazeuse. Ainsi, les mesures de concentrations des COV et des aldéhydes, présentées plus loin, peuvent témoigner d'une réactivité de l'ozone en phase homogène.

2.2.2.c) Influence de la ventilation

L'évolution des ratios I/E moyens journaliers des trois composés (NO, NO₂ et O₃) en fonction du TRA de la pièce est présentée sur la Figure IV-16 pour la campagne 2004.

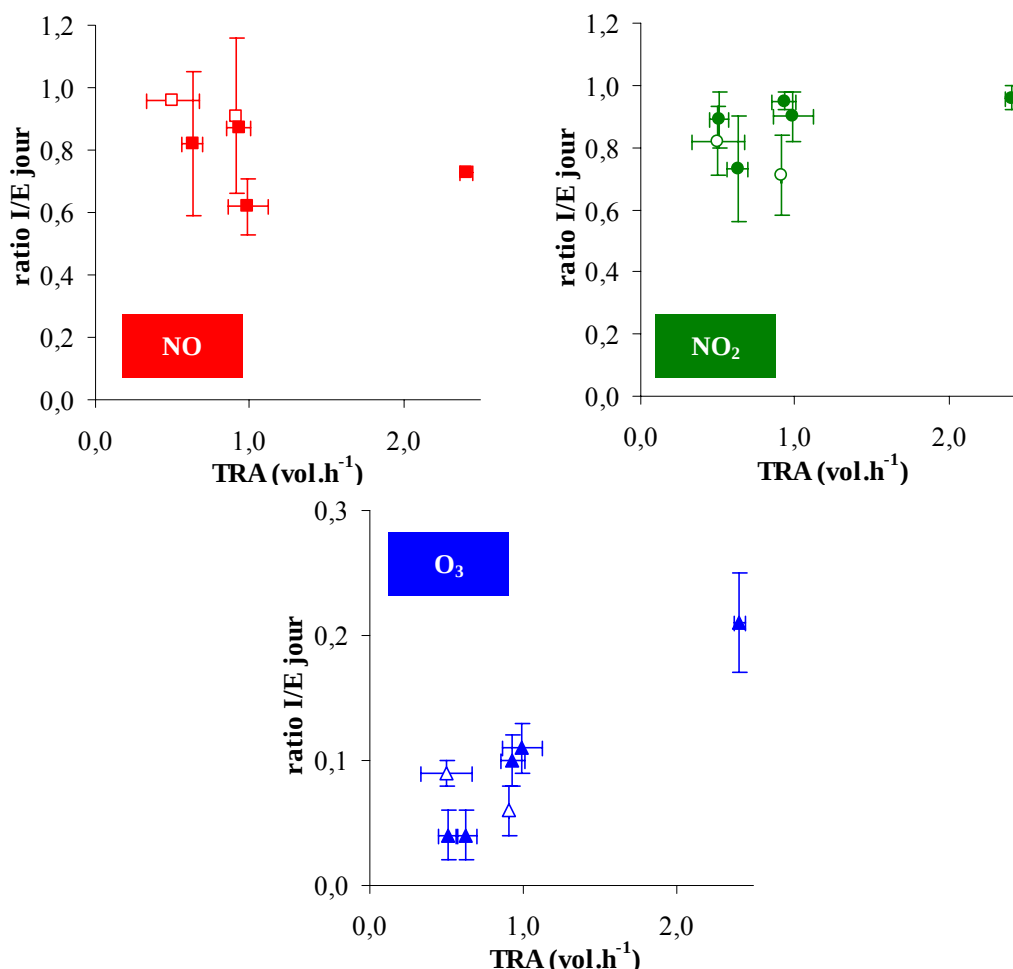


Figure IV-16 : Influence du TRA sur le ratio I/E moyen journalier de NO, NO₂ et O₃

Deux périodes sont distinguées dans le nuage de points et représentées par des symboles non pleins : les mesures réalisées aux limites de stabilité du groupe extracteur contrôlant le renouvellement d'air dans la pièce (20 au 26 août, TRA égal à 0,5 vol·h⁻¹), et celles effectuées après la fin de la période estivale (à partir du 24 septembre, TRA égal à 0,91 vol·h⁻¹).

Les ratios I/E moyens journaliers de NO et NO₂ semblent peu influencés par le TRA de la pièce. Au contraire, une influence très nette de la ventilation sur le ratio I/E de O₃ est observée avec un ratio 5 fois plus important (de 0,04 à 0,21) lorsque le TRA est multiplié par 3.

Afin d'expliquer ces différents comportements, l'hypothèse d'une vitesse de dépôt de NO₂ et O₃ sur les surfaces indépendante du TRA est faite, les données des campagnes ne permettant pas toutefois de la vérifier. Ainsi, seule la réactivité en phase homogène conditionnée par les temps de séjour des composés dans la pièce différents selon le TRA appliqué, doit pouvoir expliquer les variations observées.

Pour NO, les ratios présentent une variabilité relativement importante qui traduit l'apparition sporadique de pics de concentrations de NO à l'extérieur de la pièce durant l'été 2004. Ces épisodes sont très isolés et relativement brefs, de l'ordre de quelques heures. Toutefois, lors de situations extrêmes (concentrations de NO supérieures à 75 µg·m⁻³), la durée du pic est plus importante à l'intérieur de la pièce et s'étend sur la fin de journée.

Ce décalage s'explique par un ralentissement de la disparition de NO du fait des faibles concentrations d'ozone à l'intérieur. La diminution de NO est alors ralentie à l'intérieur de la pièce et des ratios I/E journaliers supérieurs à 1 sont notés.

La réaction de NO avec l'ozone constitue une source intérieure de NO₂ qui vient compenser le puits lié au dépôt de NO₂ sur les surfaces. Pour des TRA faibles, la quantité de NO₂ entrant dans la pièce est plus faible mais la réaction en phase gazeuse est amplifiée par le temps de séjour plus important des composés. Pour des TRA plus forts, cette réaction est plus limitée et le ratio I/E tend vers 1, soit une homogénéité entre les concentrations extérieure et intérieure. Globalement, le ratio I/E de NO₂ ne varie pas de façon significative avec le TRA appliqué dans la pièce.

Les ratios I/E calculés pour l'ozone sont très faibles, témoignant d'une grande réactivité du composé à l'intérieur de la pièce. En plus d'un dépôt important sur les surfaces, l'ozone peut réagir avec le NO provenant de l'extérieur mais également avec des composés présents dans l'air intérieur. Pour des TRA faibles, ces réactions en phase homogène, tout comme les réactions en phase hétérogène, sont facilitées et les ratios I/E sont nettement diminués par rapport aux ratios obtenus lors d'une ventilation plus forte.

Des ratios I/E supérieurs lors de périodes d'ouvertures de fenêtres ont été mesurés par Zhang et Liou [1994] dans 6 logements du New Jersey. Une augmentation du ratio I/E de l'ozone lors d'une augmentation du TRA a été observée lors de plusieurs études, synthétisées par Weschler et Schields [2000]. Des mesures réalisées dans plusieurs écoles françaises ont révélé un impact négligeable des périodes d'ouvertures des fenêtres sur les ratios I/E des NO_x, au contraire du ratio I/E de l'ozone nettement augmenté lors de ces périodes de TRA plus important [Blondeau et al., 2002 ; 2004].

La pollution provenant de l'air extérieur est transférée dans la pièce par le système de ventilation. Les ratios I/E moyens calculés varient de 0,62 à 0,96 pour NO et de 0,71 et 0,96 pour NO₂. En ce qui concerne l'ozone, les ratios sont beaucoup plus faibles et compris entre 0,04 et 0,21. De plus, une augmentation du TRA de la pièce conduit à une augmentation du ratio I/E de l'ozone.

Les ratios I/E obtenus sont inférieurs à 1 et témoignent de la présence de puits pour ces composés dans la pièce, ce puits étant nettement plus important pour O₃. Les mécanismes envisagés pour expliquer les niveaux de concentrations plus faibles dans la pièce font intervenir des réactions en phase homogène avec d'autres composés présents dans l'air et des réactions en phase hétérogène avec les matériaux, originels et ajoutés, présents dans la pièce.

Pour NO, le principal mécanisme responsable de sa disparition est une réaction avec O₃ qui conduit à la formation de NO₂. Au contraire, NO₂ va majoritairement se déposer sur les surfaces, la réaction de NO avec l'ozone constituant une source intérieure de NO₂. Pour l'ozone, les réactions en phase hétérogène sont également majoritaires et des réactions en phase homogène impliquant des composés spécifiques peuvent intervenir pour des TRA plus faibles.

Dans le chapitre précédent, une modification des émissions des matériaux et l'apparition de sous-produits et de produits d'ozonolyse ont été observées après une exposition des matériaux à l'ozone. Des mesures des concentrations de COV et d'aldéhydes ont donc également été réalisées lors des campagnes estivales afin de mettre en évidence cette réactivité en phase hétérogène et en phase homogène de l'ozone dans la pièce d'étude. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

2.3. COV et aldéhydes

2.3.1. CONCENTRATIONS EXTERIEURES ET INTERIEURES

2.3.1.a) Prélèvements hebdomadaires

Des mesures intégrées sur une semaine de COV et d'aldéhydes obtenues grâce à des prélèvements passifs sur des cartouches d'adsorption (Annexe 5) permettent d'avoir une vision globale des niveaux de concentrations dans la pièce d'étude durant la campagne 2004.

Les composés identifiés à l'extérieur sont nombreux mais leurs concentrations dépassent rarement $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, seul le formaldéhyde est présent à environ $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Des traces de toluène, de xylène, de décane, d'undécane, de benzène et d'acétaldéhyde sont détectées. Les concentrations intérieures des composés majoritaires sont présentées sur la Figure IV-17.

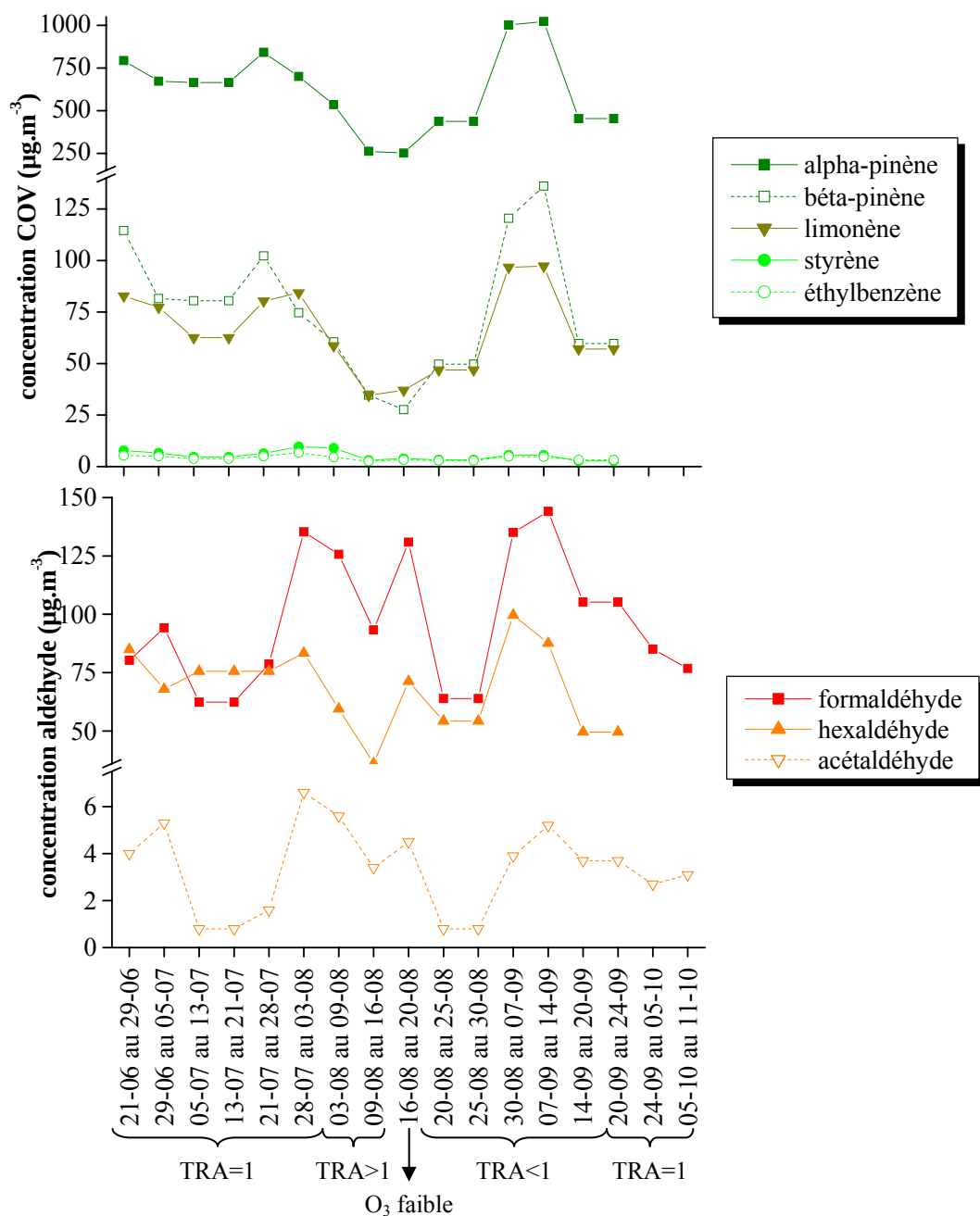


Figure IV-17 : Concentrations des COV et des aldéhydes – Prélèvements passifs

A l'intérieur, les terpènes sont les composés majoritairement identifiés et notamment l'alpha-pinène, dont les concentrations varient entre $252 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et plus de $1 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$, et le bêta-pinène compris entre 28 et $136 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le limonène est également détecté en concentrations importantes ($35 - 97 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) tandis que les concentrations de styrène et d'éthylbenzène sont inférieures à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Pour tous ces composés, les concentrations sont relativement constantes entre le 21 juin et le 28 juillet puis apparaît une décroissance entre le 30 juillet et le 30 août suivi d'un pic entre le 30 août et le 14 septembre, avec des concentrations supérieures à celles observées au début de la période.

L'aldéhyde majoritairement identifié est le formaldéhyde avec des concentrations comprises entre 62 et $144 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. L'hexaldéhyde est également retrouvé en grande concentration ($32 - 100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) tandis que l'acétaldéhyde est plus faible ($1 - 7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), le benzaldéhyde n'étant pas quantifié par la méthode utilisée. Les concentrations du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde sont constantes entre le 21 juin et le 28 juillet, puis deux pics de concentrations apparaissent entre le 28 juillet et le 25 août puis entre le 30 août et le 30 septembre. Les concentrations décroissent ensuite jusqu'à la fin des mesures, le 11 octobre. Le profil d'évolution de l'hexaldéhyde présente les mêmes caractéristiques, exception faite d'une baisse de concentrations entre le 28 juillet et le 16 août.

Sur l'ensemble des résultats, les concentrations des composés évoluent de façon semblable, exception faite de la période du 21 juillet au 20 août où deux comportements apparaissent et distinguent deux groupes. Un premier ensemble de composés est constitué des terpènes et de l'hexaldéhyde tandis que le second est formé par le styrène, l'éthylbenzène, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde. Cette période couvre à la fois des situations où le TRA de la pièce est voisin de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$, en et hors pics de pollution à l'ozone, mais également des situations où le TRA est supérieur ($2,4 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$). En considérant une origine commune pour les composés appartenant à un même groupe, les deux ensembles observés suggèrent deux sources d'émission distinctes. En l'occurrence, le lambris R pour le premier groupe et la dalle PS₂ pour le second.

L'influence du taux de renouvellement d'air appliqué dans la pièce sur ces concentrations de COV et d'aldéhydes est étudiée plus loin, dans le paragraphe 2.3.3.

2.3.1.b) Prélèvements horaires

Les prélèvements horaires de COV et d'aldéhydes sont effectués lors des séries de mesures détaillées dont les conditions environnementales sont présentées en Annexe 9.

A l'extérieur, les mesures de COV révèlent la présence de plusieurs $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylène). Plus ponctuellement, des concentrations notables d'alcane et/ou d'acides sont détectées lors d'événements isolés (exemple : le 16 juin 2004 à 17 htu, $40 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ d'acide hexanoïque et $140 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de décane sont notés). Le formaldéhyde est retrouvé à environ $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, le benzaldéhyde et l'acétaldéhyde à environ $3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que les autres aldéhydes ne sont pas observés à des niveaux de concentrations significatifs.

A l'intérieur, la majorité des composés observée provient de sources intérieures spécifiques. Les concentrations intérieures moyennes des COV et aldéhydes majoritairement identifiés ainsi que de particules submicroniques, sont rassemblées dans le Tableau IV-5 pour les séries avant et après l'ajout des matériaux. La mesure des particules submicroniques a été réalisée ponctuellement et uniquement à l'intérieur de la pièce. Les résultats sont difficilement interprétables sans des mesures extérieures associées.

La mise en place des systèmes de prélèvements à l'intérieur de la pièce entraîne une perturbation de l'air intérieur. Selon le TRA, le premier ou les deux premiers prélèvements ne sont pas pris en compte dans le calcul des moyennes et l'exploitation des résultats.

**Tableau IV-5 : Concentrations intérieures moyennes de COV et d'aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
avant ajout des matériaux**

Composés	2003 1^{er} au 2-août 'à vide'	2004 15 au 17-juin 'à vide'
Alcool benzylique	59 ± 5 (53 – 66)	6 ± 1 (5 – 9)
2-Ethylhexanol	2 ± 1 (2 – 3)	4 ± 1 (3 – 5)
Formald.	141 ± 12 (122 – 157)	105 ± 11 (83 – 121)
Hexald.	11 ± 2 (9 – 14)	10 ± 3 (6 – 18)
Acétald.	12 ± 2 (10 – 16)	10 ± 2 (7 – 16)
Benzald.*	39 ± 6 (32 – 48)	8 ± 1 (7 – 10)
Particules	nm	nm

Composés	2002 7 au 8 août 'pilote'	2003 5 au 9-août 'canicule'	2004 28 au 30-juil. 'référence'	2004 18 au 19-août 'ozone faible'	2004 1^{er} au 3-sept. 'ventil. faible'
alpha-Pinène	20 ± 6 (12 – 29)	37 ± 5 (28 – 45)	236 ± 43 (104 – 320)	156 ± 29 (93 – 198)	285 ± 41 (200 – 383)
béta-Pinène	5 ± 2 (3 – 7)	12 ± 1 (9 – 15)	65 ± 13 (24 – 92)	39 ± 8 (20 – 52)	73 ± 12 (48 – 99)
Limonène	1 ± 0 (1 – 2)	4 ± 1 (2 – 7)	17 ± 3 (6 – 20)	11 ± 1 (7 – 12)	19 ± 3 (13 – 26)
Styrène	nd	9 ± 1 (7 – 14)	8 ± 1 (5 – 10)	5 ± 0 (4 – 5)	7 ± 1 (5 – 9)
Longifolène	6 ± 1 (5 – 9)	26 ± 4 (18 – 33)	3 ± 0 (2 – 4)	<1	4 ± 2 (3 – 13)
Ethylbenz.	nd	<1	5 ± 1 (2 – 9)	3 ± 0 (2 – 4)	5 ± 1 (3 – 7)
Formald.	84 ± 9 (72 – 101)	247 ± 30 (191 – 295)	143 ± 18 (105 – 175)	148 ± 12 (125 – 162)	162 ± 16 (125 – 188)
Hexald.	33 ± 3 (29 – 38)	119 ± 21 (92 – 146)	31 ± 6 (16 – 42)	31 ± 3 (27 – 36)	35 ± 5 (24 – 43)
Valérald.	nd	31 ± 5 (24 – 38)	12 ± 4 (2 – 22)	11 ± 4 (1 – 18)	11 ± 3 (1 – 16)
Acétald.	6 ± 1 (6 – 7)	24 ± 3 (20 – 32)	12 ± 2 (8 – 18)	8 ± 1 (6 – 11)	11 ± 2 (9 – 18)
Benzald.*	9 ± 1 (8 – 12)	28 ± 4 (21 – 41)	7 ± 1 (3 – 9)	12 ± 1 (8 – 13)	11 ± 2 (8 – 16)
Nonanal*	7 ± 0 (6 – 7)	12 ± 1 (10 – 15)	10 ± 2 (4 – 14)	8 ± 2 (4 – 10)	10 ± 2 (5 – 14)
Octanal*	6 ± 0 (5 – 7)	<1	3 ± 0 (2 – 4)	3 ± 1 (2 – 4)	4 ± 1 (3 – 6)
Décanal*	<1	<1	3 ± 1 (2 – 4)	3 ± 1 (2 – 4)	4 ± 1 (2 – 5)
Particules (nombre·cm ⁻³)	11 ± 2·10 ³ (5 – 13·10 ³)	9 ± 2·10 ³ (8 – 17·10 ³)	12 ± 3·10 ³ (8 – 24·10 ³)	nm	nm

nd : non détecté. nm : non mesuré. * : aldéhyde quantifié en GC/MS.

Pour le formaldéhyde, identifié en concentration significative à l'extérieur et à l'intérieur, les niveaux intérieurs sont plus de vingt fois supérieurs aux niveaux extérieurs. Classiquement, les concentrations de formaldéhyde sont deux à dix fois plus importantes à l'intérieur qu'à l'extérieur des habitations [OQAI, 2002 ; Zhang et al. ; 2004].

Globalement, les niveaux de concentrations de terpènes, de styrène et d'éthylbenzène sont sensiblement identiques pour les séries 'référence' et 'ventilation faible' et inférieurs pour la série 'ozone faible'. Les lambris M et N ajoutés en 2002 et 2003 présentent des niveaux d'émission plus faibles par rapport au lambris R présent en 2004.

En ce qui concerne les aldéhydes, des comportements différents sont observés selon le composé considéré. Les concentrations de formaldéhyde et d'hexaldéhyde sont proches pour les séries 'référence' et 'ozone faible' et supérieures pour la série 'ventilation faible' tandis que les concentrations de benzaldéhyde sont inférieures pour la série 'référence'. Les concentrations de nonanal, octanal et décanal sont stables pour les différentes séries de mesures de 2004.

Les niveaux de concentrations sont caractéristiques des niveaux classiquement observés dans les environnements intérieurs. Une synthèse de plusieurs campagnes de mesures concernant les COV et les aldéhydes est présentée en Annexe 3 où les concentrations des deux composés majoritairement retrouvés (alpha-pinène et formaldéhyde) sont regroupées.

En dehors des COV et des aldéhydes majoritaires précédemment présentés, d'autres composés ont été observés en concentrations supérieures à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ces composés sont regroupés par famille chimique dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Autres composés identifiés en concentration supérieure à $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

Familles	2002 7 au 8 août ‘pilote’	2003 5 au 9-août ‘canicule’	2004 28 au 30-juil. ‘référence’	2004 18 au 19-août ‘ozone faible’	2004 1 ^{er} au 3-sept. ‘ventil. faible’
Alcanes	décane	cyclopentane ; heptane ; nonane ; autres C ₉ ; C ₁₁ ; C ₁₂	pentane ; nonane ; décane ; undécane ; dodécane ; hexadécane ; tridécane ; tétradécane ; 3-méthyl-nonane ; 4-méthyl-décane ; butyl-cyclohexane ; propyl-cyclohexane ; autres C ₉ ; C ₁₀ ; C ₁₁ ; C ₁₂ ; C ₁₆ ; C ₁₇		
Aromatiques	propylbenzène ; 1,2,4-tmb ; toluène ; xylène	1,2,4-tmb ; 1,3,5-tmb ; isopropylbenzène ; xylène ; o-éthyltoluène ; p-cymène ; propylbenzène	propylbenzène ; éthyltoluène ; 1,2,4-tmb ; 1,3,5-tmb ; xylène		
Alcools	alcool benzylique ; 1-butanol ; 1-butoxy-2-propanol ; 1-pentanol ; 2-éthylhexanol ; 2-butoxyethanol ; 2-hexanol ; 2-méthoxyéthanol				
Acides	acétique ; hexanoïque ; propanoïque				
Aldéhydes	propionaldéhyde ; crotonaldéhyde ; butyraldéhyde ; isovaléraldéhyde ; tolualdéhyde ; acroléine ; 2-butylacroléine				
Cétone	acétone ; 2-butanone ; cyclohexanone	acétone ; 1-heptanone ; 2-pentanone ; cyclohexanone ; méthyl-hepténone ; MIBK	acétone ; acétophénone ; m-diacétylbenzène ; p-tert-butyl-acétophénone		
Esters			1-methoxy-2-propylacétate ; butyl acétate, palmitate, stéarate ; éthyl acétate ;		
Terpènes et terpénoïdes	oxyde de caryophyllène		oxyde de caryophyllène ; bêta-phéllandrène ; camphène ; p-cymène ; terpinolène ; alpha- terpinéol ; copaène ; autres sesquiterpènes ; alpha-terpéinol ; isobornéol ; l-verbénone		

1,2,4-tmb : 1,2,4-triméthylbenzène. MIBK : méthyl iso-butyl cétone.

2.3.1.c) Profils des concentrations de COV, d'aldéhydes et d'ozone

Les profils de concentrations de plusieurs COV et aldéhydes sont rassemblés depuis la Figure IV-18 jusqu'à la Figure IV-23. Les séries présentées sont les séries 2003 et 2004, avant ajout des matériaux ('à vide'), les séries 2004 en période de pics de pollution à l'ozone, avec trois matériaux ajoutés et un TRA égal ('référence') et inférieur ('ventilation faible') à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$, la série hors période de pic de pollution à l'ozone ('ozone faible'). Les profils de la série réalisée en 2003 en période canicule sont également figurés.

Après ajout des matériaux, les composés présentés correspondent aux COV et aldéhydes majoritairement observés : l'alpha-pinène, le bêta-pinène, le limonène, le longifolène et le styrène pour les COV spécifiques et le formaldéhyde, l'hexaldéhyde (quantifiés en HPLC) et le benzaldéhyde (quantifié en GC/MS). Les concentrations extérieures (en gris) et intérieures (en bleu) d'ozone sont également présentées pour chacune des séries.

♦ Séries 'à vide'

La série de 2004 a été réalisée juste avant le début de la canicule. Les deux séries ont donc été effectuées dans des conditions environnementales relativement semblables.

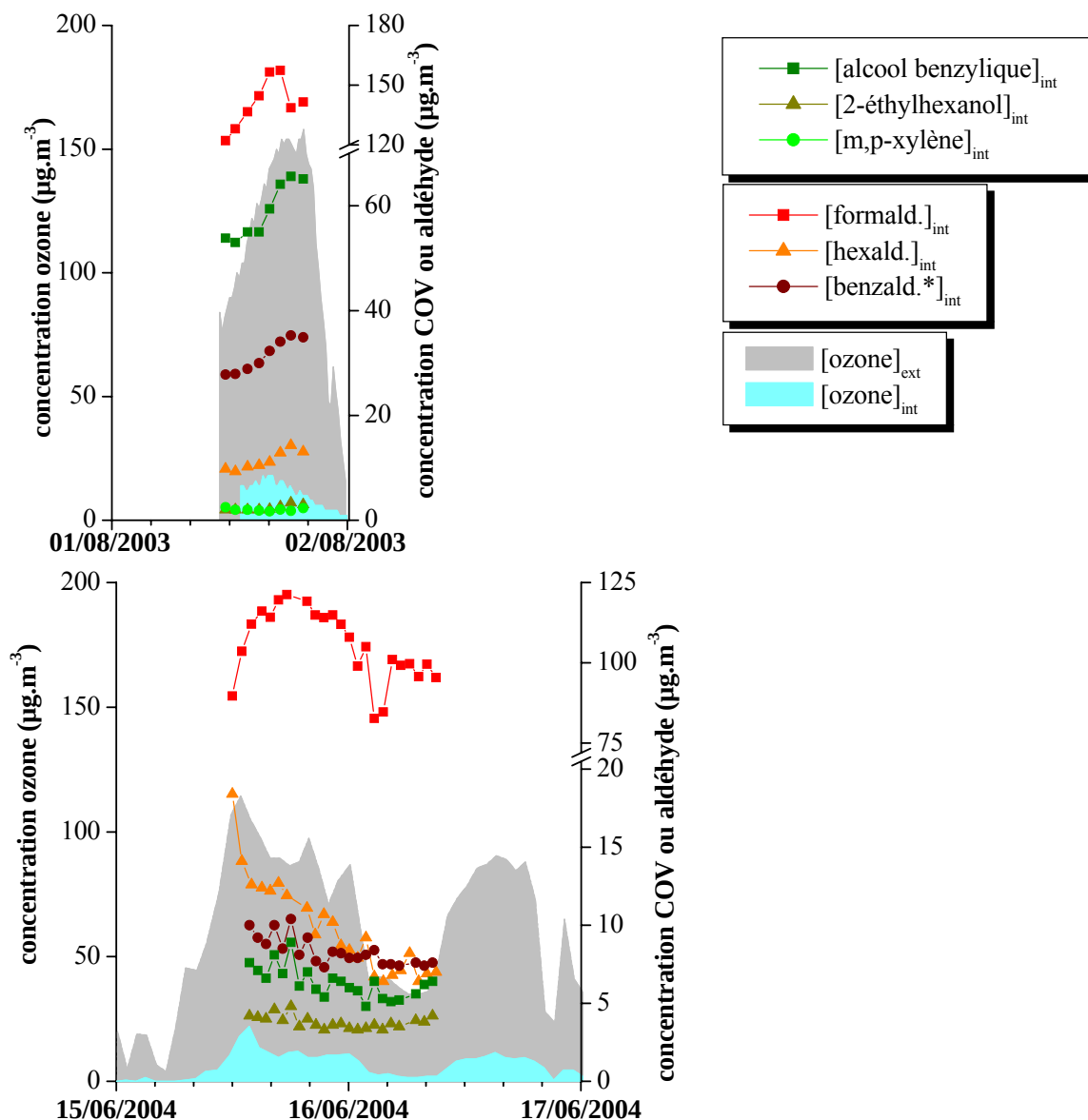


Figure IV-18 : Concentrations de COV et d'aldéhydes avant l'ajout de matériaux

Les niveaux observés en 2004 sont globalement inférieurs aux niveaux de 2003, mis à part pour le formaldéhyde retrouvé à des niveaux de concentrations proches. Les concentrations d'alcool benzylique sont croissantes en 2003 et décroissantes en 2004 tandis que celles de 2-éthylhexanol et de xylène sont relativement stables et inférieures à $5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ les deux années. Pour les deux séries, les concentrations de formaldéhyde sont croissantes entre 14 et 20 htu. Lors de la série 2004, plus longue que l'année précédente, une phase de décroissance est ensuite observée et se poursuit jusqu'au lendemain. Les concentrations d'hexaldéhyde présentent des tendances différentes les deux années, caractérisées par une légère croissance en 2003 et une décroissance plus marquée en 2004. Enfin les concentrations de benzaldéhyde présentent un pic entre 12 htu et 20 htu en 2003 et une légère et régulière diminution en 2004.

En ce qui concerne les COV, l'alcool benzylique est retrouvé en concentration importante. Ce composé est très souvent utilisé dans les solvants pour vernis, peintures, encres, les bains de teinture pour fibres naturelles et synthétiques, mais également comme conservateur dans l'industrie pharmaceutique, phytosanitaire et cosmétique [INRS, 2004]. Sa présence dans la pièce, avant l'ajout des matériaux et uniquement en 2003, est probablement due à une source humaine plutôt qu'aux matériaux d'origine, et constitue donc une source ponctuelle.

Le niveau de formaldéhyde détecté est très important avec des concentrations pouvant dépasser $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ce qui traduit la présence de sources internes liées aux matériaux d'origine présents de la pièce. Les principales sources de formaldéhyde dans les environnements intérieurs sont, en dehors de la fumée de tabac, les produits de construction intégrant des liants ou des colles à base d'urée-formol (panneaux de particules à base de bois, isolants thermiques, laines de verre ou de roche, complexes de doublage etc.) [INERIS, 2004]. Les matériaux isolants de la maison expérimentale MARIA étant des laines de verre contenant ce type de liants, ils sont des émetteurs possibles de formaldéhyde dans la pièce, qui est située à l'étage de la maison donc juste au dessous des combles où se trouvent ces matériaux.

En 2003, les profils d'évolution des concentrations de formaldéhyde et de benzaldéhyde présentent des maxima corrélés avec ceux de l'ozone. L'année suivante, ce même comportement apparaît pour le formaldéhyde, avec un décalage de quelques heures. Une relation entre l'ozone et le formaldéhyde est donc supposée, sachant que cet aldéhyde est identifié comme produits de réaction d'ozonolyse. Toutefois, il n'a pas été possible de détecter en concentrations significatives de COV susceptible de réagir avec l'ozone.

Le niveau de fond de COV et d'aldéhydes est relativement bas, exception faite du formaldéhyde. Il sera donc nécessaire de tenir compte de cette source importante issue de la pièce, et plus précisément des panneaux isolants, lors de l'exploitation des résultats.

♦ Série 'pilote'

Cette série a été conduite en période de pics de pollution à l'ozone, avec un TRA de 1 vol·h⁻¹.

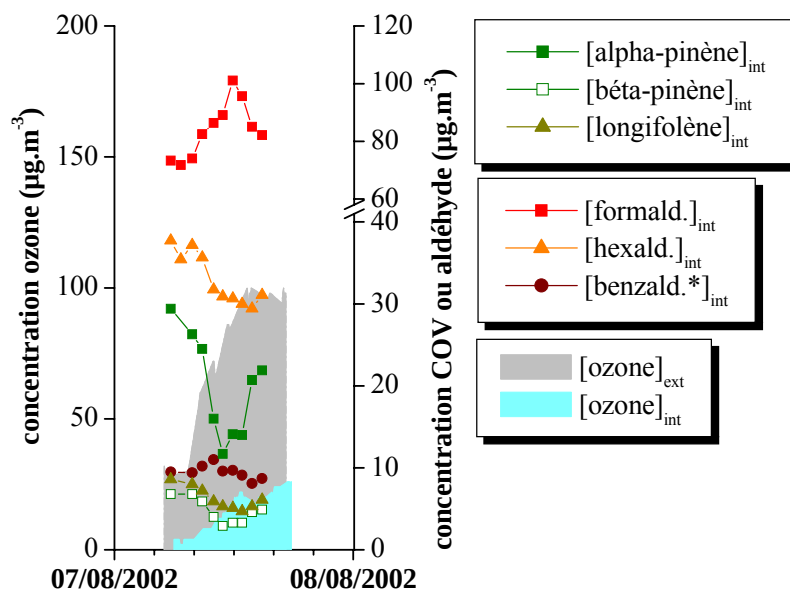


Figure IV-19 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'pilote'

Les concentrations des deux pinènes et du longifolène présentent une baisse significative avec des minima observés entre 12 et 14 htu. Les différences de concentrations mesurées entre le début et la fin de la série sont égales à 10 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'alpha-pinène, 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le longifolène et 2 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le bêta-pinène. A l'inverse, un pic de concentrations apparaît pour le formaldéhyde avec un maximum de 100 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 14 htu. Le benzaldéhyde présente un comportement identique pour un niveau de concentration plus faible. Le profil de l'hexaldéhyde se caractérise par une légère et régulière décroissance ne présentant pas de tendances particulières.

Le profil d'évolution des concentrations de formaldéhyde suit celui de l'ozone avec un décalage d'une heure dans l'apparition des maxima. Au même instant, les concentrations de terpènes sont minimales. Cette corrélation tend à supposer une réactivité de l'ozone avec les COV entraînant la formation de formaldéhyde.

Entre 5 et 14 htu, la variation d'ozone à l'intérieur est égale à 25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que les variations des concentrations des deux composés majoritaires de chaque famille sont égales à -15 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'alpha-pinène et +25 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le formaldéhyde. Ainsi, pour une augmentation de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la concentration d'ozone à l'intérieur de la pièce, la concentration d'alpha-pinène diminue de 0,6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et celle de formaldéhyde augmente de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Les variations de concentrations des deux composés sont faibles. Toutefois, pour des concentrations qui ne seraient pas trop fortes, comme c'est le cas ici, l'impact de la réactivité est mis en évidence.

♦ Série 'référence'

Cette série a été réalisée avec un TRA de 1 vol·h⁻¹ et en période de pics de pollution à l'ozone, représentative des événements classiquement observés en période estivale.

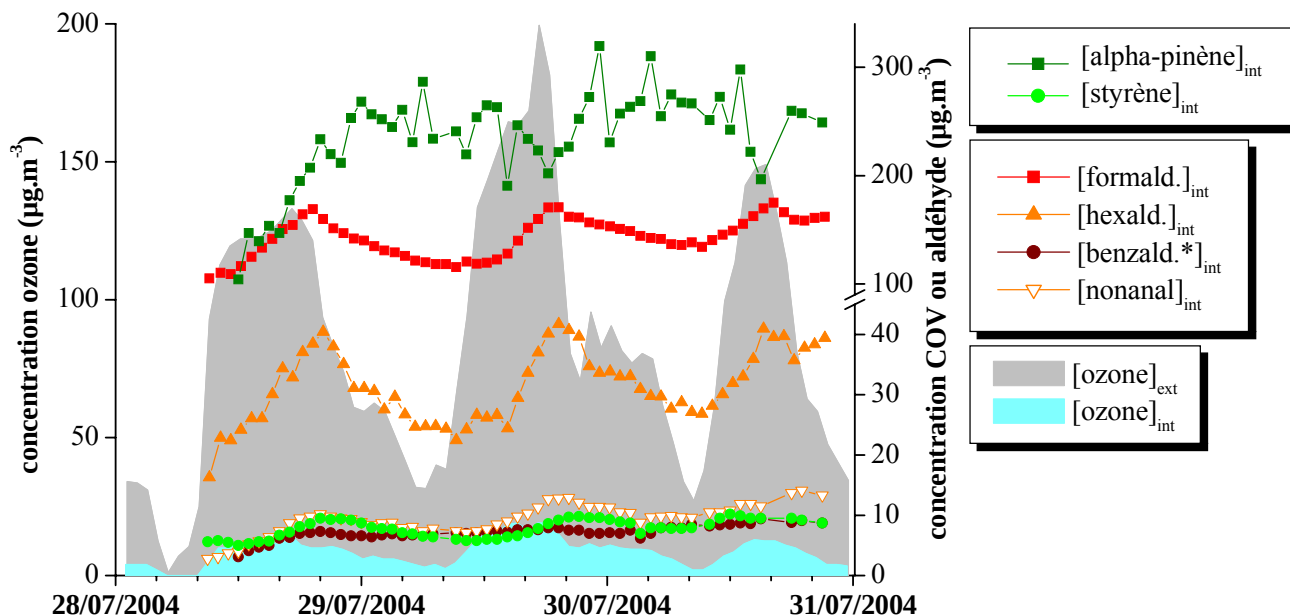


Figure IV-20 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'référence'

Les concentrations de terpènes augmentent rapidement entre 12 h et minuit. Les niveaux de concentrations observés entre minuit et 8 h du 29 et le 30 juillet sont supérieurs au reste des mesures. Les concentrations de styrène présentent un profil particulier caractérisé par des pics de concentrations avec des maxima atteints chaque jour à 20 h. Pour le formaldéhyde, l'hexaldéhyde et l'acétaldéhyde, non représenté, des pics de concentrations apparaissent chaque jour et les maxima sont observés à 19 h pour le formaldéhyde et à 20 h pour les deux autres aldéhydes. Le profil d'évolution du benzaldéhyde révèle une croissance régulière.

Les pics de concentrations de formaldéhyde et d'hexaldéhyde apparaissent entre une à deux heures après le pic d'ozone extérieur. Au contraire, les concentrations de terpènes durant ces pics sont minimales. En se basant sur les périodes entre les pics d'ozone, il apparaît que globalement les concentrations de formaldéhyde diminuent tandis que celles de terpènes augmentent. Ces comportements suggèrent une réactivité de l'ozone et des terpènes durant les pics d'ozone.

♦ Série 'ozone faible'

Cette série a été effectuée suivant le même scénario que la série 'référence' mais hors période de pics de pollution à l'ozone. La concentration maximale mesurée n'a pas dépassé $75\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'extérieur.

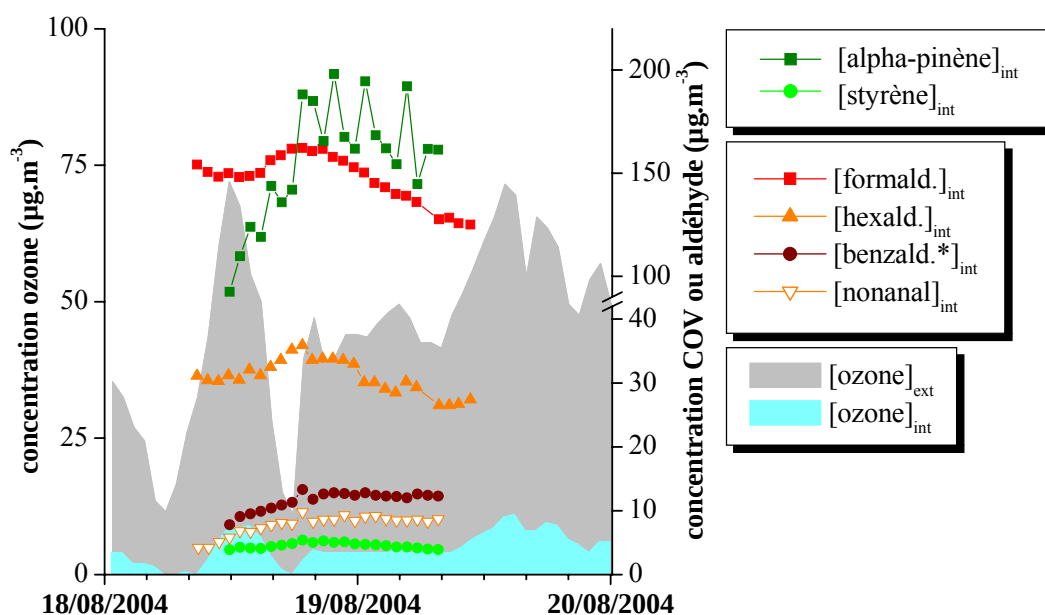


Figure IV-21 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'ozone faible'

Les concentrations de COV croissent rapidement durant les premières heures pour atteindre leur maximum vers 21 htu le 18 août avant de diminuer lentement jusqu'à la fin de la série le 19 août à 8 htu. Les profils des quatre aldéhydes majoritaires (l'acétaldéhyde n'est pas représenté) sont semblables et caractérisés par un creux de concentrations entre 12 et 16 htu suivi d'une lente décroissance à partir de 20 htu.

Les niveaux de concentrations observés durant cette période restent relativement élevés. Les concentrations de formaldéhyde et de l'hexaldéhyde présentent des fluctuations semblables à la série 'référence' mais de moindre amplitude.

Le formaldéhyde et l'hexaldéhyde présente un pic de concentration qui apparaît près de 4 heures après le pic de concentration d'ozone. Les concentrations d'alpha-pinène les plus importantes sont observées lorsque le niveau moyen d'ozone atteint son maximum (entre 20 htu et 8 htu le lendemain).

Ces observations suggèrent une réactivité de l'ozone plus limitée lors de cette période. En effet, les niveaux de terpènes sont restés importants durant le pic d'ozone et le pic de formaldéhyde n'est survenu que près de 4 heures après le maximum d'ozone, contre une à deux heures pour la série 'référence'. Considérant que le niveau d'ozone a été plus faible lors de cette série, sa réactivité dans la pièce a donc également été plus limitée. Une nouvelle fois, une réactivité de l'ozone avec les COV spécifiques est donc suggérée par ces résultats.

♦ Série 'ventilation faible'

Cette série a été réalisée en période de pics de pollution à l'ozone mais avec un TRA appliqué dans la pièce inférieur à $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$.

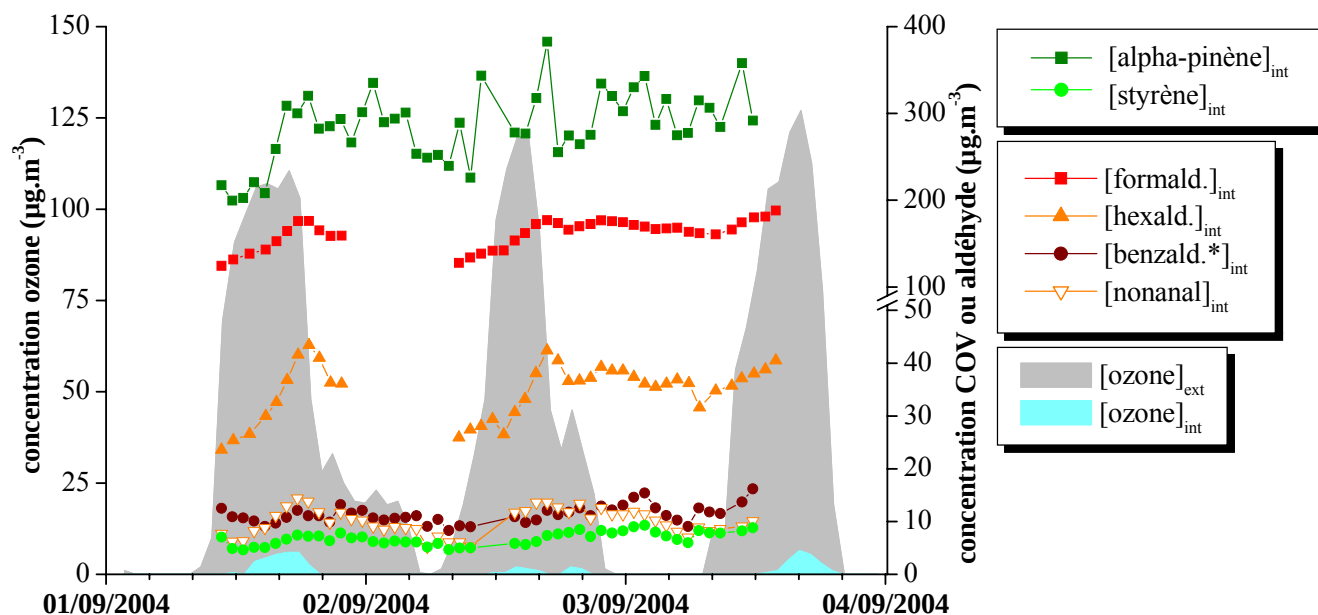


Figure IV-22 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'ventilation faible'

Les profils de concentrations des terpènes et du styrène sont semblables le 2 septembre avec des minima observés à 12 htu. Pour le limonène et le styrène, la journée du 3 septembre est identique tandis que les concentrations des deux pinènes sont plus dispersées. La concentration de formaldéhyde augmente chaque jour entre 10 htu et 18 htu avec des maxima pour atteindre ensuite des valeurs stables mais légèrement décroissantes. L'hexaldéhyde présente la même évolution que le formaldéhyde. Les concentrations de benzaldéhyde sont relativement constantes durant plus de la moitié de la série de mesures. Une baisse des concentrations apparaît le 3 septembre entre 2 htu et midi avec un minimum atteint à 10 htu.

Les observations sont identiques à celles des série 'référence' et 'ozone faible'. Des pics de concentrations de formaldéhyde, d'hexaldéhyde et de nonanal apparaissent environ 1 heure après les pics d'ozone à l'extérieur. De plus, durant ces pics d'aldéhydes, les niveaux de terpènes sont minimums. Cette corrélation tend à supposer une réactivité de l'ozone avec les COV entraînant la formation de formaldéhyde.

♦ Série 'canicule'

Cette série a été effectuée en période de canicule durant l'été 2003 avec d'importants pics de pollution à l'ozone, la concentration d'ozone pouvant atteindre $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à l'extérieur.

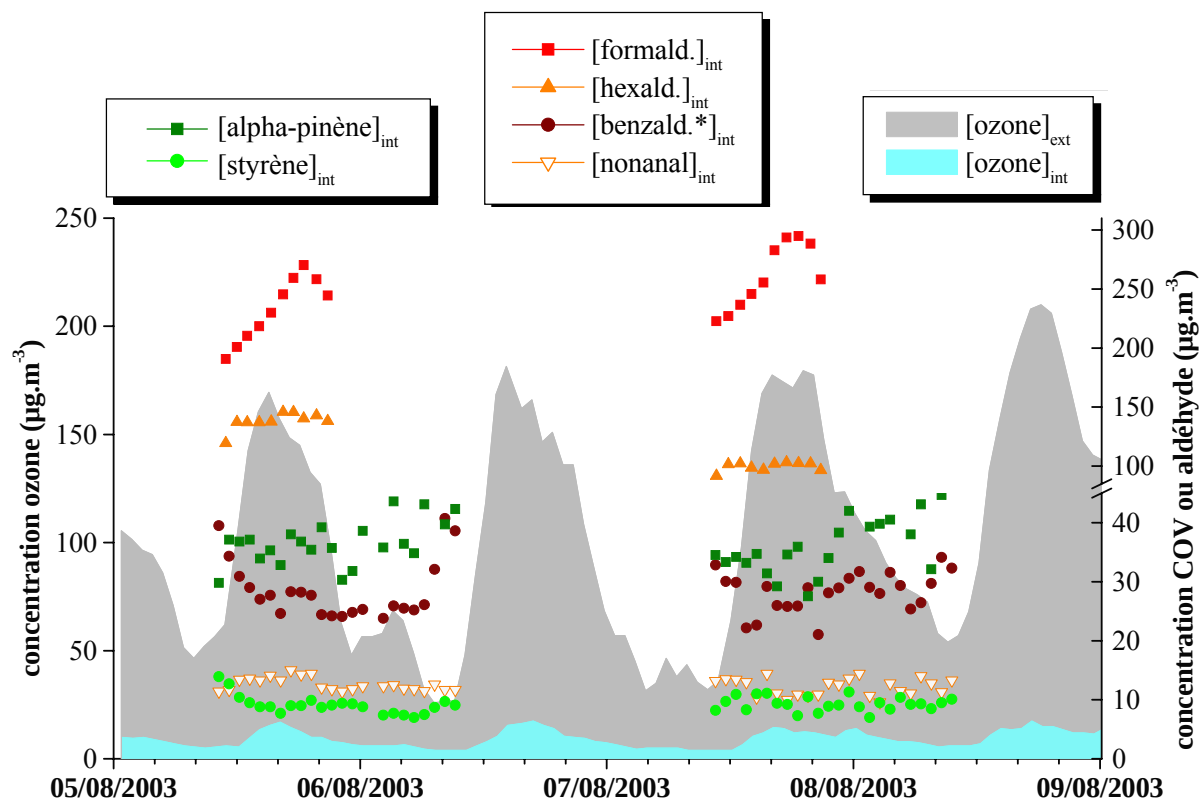


Figure IV-23 : Concentrations de COV et d'aldéhydes – Série 'canicule'

Les concentrations des pinènes mesurées entre 12 htu et minuit sont globalement inférieures aux concentrations mesurées entre minuit et 12 htu le jour suivant. Cette observation est plus nette le 8 août avec des concentrations moyennes d'alpha-pinène égales à $32 \pm 3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $42 \pm 4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Les concentrations de styrène sont décroissantes l'après-midi et le soir du 5 août puis croissantes. Le longifolène, non présenté, présente un comportement inverse.

Le formaldéhyde est caractérisé par des pics de concentrations avec des sommets atteints entre 17 et 19 htu. Les concentrations de benzaldéhyde présentent un léger creux entre 10 htu et 10 htu le lendemain, pour chacune des deux journées. Les autres aldéhydes ne présentent pas de tendances remarquables.

Les niveaux de concentrations observés pour le formaldéhyde et l'hexaldéhyde sont nettement supérieurs lorsque le lambris N est présent mais des profils de concentrations semblables sont retrouvés. Des pics de formaldéhyde corrélés avec les pics d'ozone extérieur apparaissent. Toutefois, lors de la série détaillée du mois d'août, un décalage de quelques heures apparaît entre les maxima d'ozone et ceux de formaldéhyde. Le profil des concentrations de benzaldéhyde suit celui du formaldéhyde avant l'ajout des matériaux et des valeurs relativement stables voire légèrement décroissantes sont ensuite observées. Ces observations tendent à supposer une réactivité de l'ozone dans la pièce.

En considérant la journée du 8 août pour laquelle deux niveaux de concentrations terpènes ont été observées, la variation de la concentration d'ozone à l'intérieur de la pièce est égale à $20 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que les variations des concentrations des deux composés majoritaires sont égales à $-10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour l'alpha-pinène et $+80 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le formaldéhyde. Ainsi, pour une augmentation de $1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ de la concentration d'ozone à l'intérieur de la pièce, la concentration d'alpha-pinène diminue de $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et celle de formaldéhyde augmente de $4 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Le coefficient de disparition de l'alpha-pinène retrouvé est semblable à celle de la série 'pilote'. Cette similitude va dans le sens d'une réactivité de l'ozone avec ce terpène dans la pièce. En considérant un comportement similaire de l'alpha-pinène pour les trois années, la variation de concentration en période de pic d'ozone est évaluée à $10 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Le fort niveau de terpènes caractérisant les essais 2004. Concernant les mesures 2004, le niveau de terpènes observé cette année là est beaucoup plus important que celui des autres années et il est probable que ce fort niveau ne permette pas la mise en évidence de la réactivité de l'ozone sur le composé. Le niveau de formaldéhyde observé en période de canicule est nettement supérieur aux autres séries et il semble donc que les conditions extrêmes de température et de pollution à l'ozone de cette période influent sur les concentrations des composés à l'intérieur.

Suite à l'analyse des différents profils des séries de mesures détaillées, la contribution de plusieurs facteurs est évaluée. Après avoir regardé l'impact des matériaux ajoutés dans la pièce sur les concentrations des composés, l'influence des conditions environnementales (TRA, température et humidité) est étudiée.

2.3.2. INFLUENCE DES MATERIAUX ET DE LEURS INTERACTIONS AVEC L'OZONE

Les matériaux ajoutés dans la pièce constituent une nouvelle source de COV et d'aldéhydes. Des composés spécifiques sont retrouvés : les pinènes et autres terpènes caractéristiques des lambris ainsi que le styrène et l'éthylbenzène issus de la dalle de plafond. D'autres composés, et notamment des aldéhydes identifiés comme des produits de réaction, sont observés. La présence du lambris N lors de la campagne 2003 entraîne une augmentation des concentrations de formaldéhyde (75%), d'hexaldéhyde (100%) et d'acétaldéhyde (50%). Seul le benzaldéhyde est retrouvé à un niveau de concentration sensiblement identique. L'apparition de plusieurs aldéhydes en concentrations significatives est également observée : le valéraldéhyde ($30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), le propionaldéhyde et le butyraldéhyde ($6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). La présence simultanée des trois matériaux (dalle PS₂, moquette envers SBR₂ et lambris R) pour la campagne 2004 provoque une faible augmentation des concentrations d'acétaldéhyde et de benzaldéhyde, tandis que celles de formaldéhyde et d'hexaldéhyde sont 35% supérieures. De plus, le valéraldéhyde et le propionaldéhyde sont désormais détectés.

Ces composés observés dans la pièce d'étude sont également identifiés lors des études de chaque matériau en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III). Cependant, certains composés spécifiques des matériaux ne sont pas retrouvés dans la pièce et notamment le 4-pch, émis par la moquette SBR₂, le terpinolène et l'alpha-terpinéol, issus du lambris R et l'acétophénone, provenant de la dalle PS₂. L'absence de ces terpènes et terpénoïdes dans la pièce peut provenir d'une réactivité impliquant l'ozone, puisque leurs constantes de réaction sont relativement rapides en particulier pour le terpinolène [Atkinson, 1997].

A partir des concentrations mesurées en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III), des facteurs d'émissions des COV et des aldéhydes sont calculés pour des conditions d'essai données : exposition ou non à un air ozoné (entre 310 et 375 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), 23 °C et 50% d'humidité relative.

Ces facteurs d'émissions permettent de déterminer des concentrations d'exposition qui seraient obtenues dans la pièce pour des conditions identiques, selon la formule définie par l'ECA [ECA, 1997] :

$$C_{\text{exp}} = \text{FE} \cdot \left(\frac{S_{\text{pièce}}}{V_{\text{pièce}}} \right) \cdot \frac{1}{\text{TRA}} \quad \text{IV-2}$$

avec C_{exp} la concentration d'exposition ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), FE le facteur d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$), $S_{\text{pièce}}$ et $V_{\text{pièce}}$ la surface et le volume de la pièce ($\text{m}^2\cdot\text{m}^{-3}$), TRA (h^{-1}).

A partir de ces concentrations d’expositions, les variations correspondant à l’ajout des matériaux et à une exposition à l’ozone sont calculées pour les matériaux évalués en banc d’explosion contrôlée à l’ozone et pour les mesures dans la pièce d’étude. les résultats sont présentés dans le Tableau IV-7 et le Tableau IV-8, réciproquement.

$$\Delta C_{\text{mat}} = C_{\text{(après l'ajout des matériaux)}} - C_{\text{(avant l'ajout des matériaux)}}$$

$$\Delta C_{\text{O}_3} = C_{\text{(maximum du pic)}} - C_{\text{(minimum du pic)}}$$

$$\Delta C_{\text{mat\&O}_3} = C_{\text{(après l'ajout des matériaux en présence d'ozone)}} - C_{\text{(avant l'ajout des matériaux en absence d'ozone)}}$$

Tableau IV-7 : Variations des concentrations d’exposition des COV et des aldéhydes émis par les matériaux ajoutés dans la pièce d’étude ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Composés	Lambris N			Lambris R			Moquette / SBR ₂			Dalle PS ₂		
	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}
alpha-pinène	3	1	-2	40	30	-10	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Styrène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8	1	-7
Formald.	9	8	-1	6	8	2	2	4	2	0	3	3
Hexald.	6	19	13	25	90	65	3	8	5	0	1	1
Valérald.	5	3	-2	4	13	9	1	1	-1	5	3	-2
Acétald.	2	2	0	2	3	1	1	2	1	1	1	0
Benzald.	1	3	2	10*	12*	2	1*	1*	0	0*	3*	3*
Nonanal*	2	26	24	2	38	36	0	8	8	0	1	1
Décanal*	2	2	0	0	0	0	0	2	2	0	1	1

* : aldéhyde quantifié en GC/MS. nm : non mesuré. nd : non détecté. nq : non quantifiable.

Tableau IV-8 : Variations des concentrations des COV et aldéhydes dans la pièce ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

	Série ‘canicule’			Série ‘référence’			Série ‘ozone faible’			Série ‘vent. faible’		
	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}	ΔC_{mat}	$\Delta C_{\text{mat\&O}_3}$	ΔC_{O_3}
alpha-Pinène	37	27	-10	236	76	-60	156	156	nq	285	235	-50
Styrène	9	2	-7	8	11	3	5	6	1	7	9	2
Formald.	106	186	80	38	108	70	43	78	35	57	117	60
Hexald.	108	116	8	21	36	15	21	26	5	25	35	10
Valérald.	31	36	5	12	22	10	11	16	5	11	16	5
Acétald.	22	27	5	2	7	5	0	0	0	1	2	1
Benzald.	<0	<0	nq	<0	>0	nq	4	6	2	3	7	4
Nonanal*	12	14	2	10	13	3	8	11	3	10	13	3
Décanal*	<1	<1	nq	3	4	1	3	4	1	4	5	1

* : aldéhyde quantifié en GC/MS. nm : non mesuré. nd : non détecté. nq : non quantifiable.

En 2002, il n’y a pas eu de série ‘à vide’ et lors de l’étude du lambris M en banc d’exposition contrôlée, il n’y a pas eu de prélèvements de COV. Compte tenu de l’absence de ces éléments, les résultats de cette année ne sont interprétables en terme de concentrations limites.

La comparaison des valeurs expérimentales et réelles n’est pas concluante. En réalité, les conditions de mesure dans la pièce sont différentes de celles du banc d’exposition contrôlée. Les matériaux sont notamment soumis à des températures et humidités variables par comparaison à celles utilisées en banc d’exposition et ces facteurs peuvent contribuer à des variations des niveaux de COV et d’aldéhydes. De plus, la vitesse de l’air à la surface du matériau diffère également selon les mesures en banc et in situ. De plus, l’exposition à l’ozone réelle des matériaux dans la pièce n’est pas une exposition continu, au contraire du banc, mais elle se fait sous la forme de pics déterminés par les pics de concentrations extérieures. Enfin, d’autres sources de ces composés sont susceptibles présentes dans la pièce d’étude.

2.3.3. INFLUENCE DES CONDITIONS ENVIRONNEMENTALES

Au cours des séries de mesures détaillées, d'importantes variations journalières voire horaires des concentrations de COV et d'aldéhydes sont observées. Sachant que les émissions de matériaux neufs vont décroître à partir de leur mise en œuvre pour atteindre un palier après plusieurs semaines voire plusieurs mois ou années, selon le matériau considéré, ces variations ne proviennent donc pas de variations de l'émission. Les paramètres pouvant influencer les concentrations de composés dans la pièce sont une réactivité de ces espèces et les conditions de température et d'humidité. La présence d'autres polluants tels que l'ozone et les oxydes d'azote, provenant par exemple d'un transfert depuis l'extérieur, peut modifier les émissions des matériaux après dépôt sur leur surface ou par réaction avec les composés émis. Les modifications des conditions environnementales peuvent également entraîner des variations de concentrations, les émissions des matériaux étant influencées par la vitesse de l'air [Zhang et Haghighat, 1997 ; Uhde et al., 1998], l'humidité et la température [Wolkoff, 1998b].

Afin d'étudier l'influence de tous ces paramètres sur les COV et aldéhydes retrouvés dans la pièce, les séries détaillées de 2004 sont comparées en fonction du TRA appliqué puis des conditions d'humidité et de température à l'intérieur de la pièce. La série détaillée réalisée durant l'épisode caniculaire de l'été 2003 est également intégrée à ces études de corrélation.

Pour certains ensembles de composés des corrélations apparaissent : d'une part, les terpènes entre eux (alpha-pinène, bêta-pinène, limonène), puis le styrène et l'éthylbenzène, et enfin, le formaldéhyde et l'hexaldéhyde (exception faite de la série 'canicule'). A partir de ces observations, seuls les résultats d'un composé sont représentés pour illustrer le comportement du groupe auquel il appartient : l'alpha-pinène, le styrène et le formaldéhyde. Les résultats pour le benzaldéhyde (*quantifié en GC/MS) sont également présentés.

2.3.3.a) Ventilation

Le TRA d'une pièce définit la dilution et le mélange de l'air de cet espace. En considérant une source constante de pollution, une augmentation du TRA doit conduire à une diminution des concentrations de polluants.

◆ Concentrations hebdomadaires

L'influence des différents TRA appliqués dans la pièce sur les concentrations hebdomadaires de COV et d'aldéhydes mesurées durant la campagne est présentée sur la Figure IV-24.

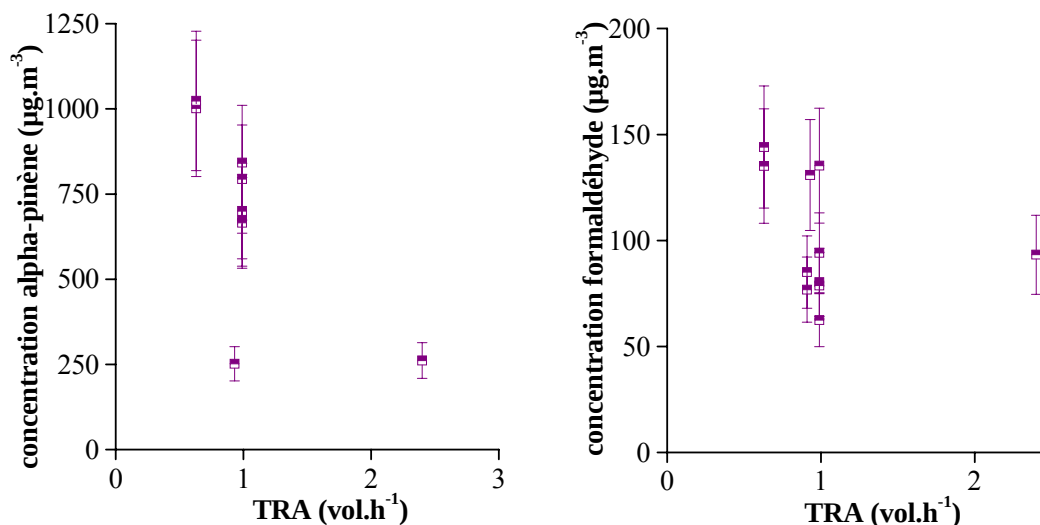


Figure IV-24 : Influence du TRA sur les concentrations hebdomadaires d'alpha-pinène et de formaldéhyde ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Les concentrations obtenues pour des valeurs de TRA proche de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$ sont relativement dispersées, pour les COV et les aldéhydes. Pour l'alpha-pinène, exception faite d'un point nettement inférieur aux autres pour un TRA de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$, il semble qu'une augmentation du TRA entraîne une diminution de la concentration d'alpha-pinène.

◆ Concentrations horaires

Au cours d'une série détaillée de mesures, le TRA de la pièce est constant. Dans le même temps, des fluctuations horaires importantes sont observées pour la plupart des COV et des aldéhydes. Les séries 'référence' et 'ventilation faible', correspondant respectivement à des TRA de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$ et $0,6 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$, sont comparées d'après les concentrations moyennes sur la période de mesures, Tableau IV-5. Pour la plupart des composés, les écarts observés entre les concentrations moyennes selon le niveau de ventilation se situent aux limites des incertitudes de mesures : + 21% pour l'alpha-pinène, +13% pour les autres terpènes, le formaldéhyde et l'hexaldéhyde, et -13% pour le styrène. Seule la concentration de benzaldéhyde est nettement modifiée avec une augmentation de près de 50% pour un TRA plus faible. Toutefois, une augmentation identique du benzaldéhyde est observée lors de la série 'ozone faible' pour laquelle le TRA est de $1 \text{ vol}\cdot\text{h}^{-1}$. Il n'est donc pas possible de conclure quant à une éventuelle influence de la ventilation sur les concentrations des composés.

Une diminution de la ventilation de la pièce implique d'un part, une dilution moins importante des composés émis dans le volume et d'autre part, un temps de séjour des composés plus important facilitant leur réactivité en phase homogène. Ces deux effets sont antagonistes et peuvent se compenser puisque le premier tend à augmenter les concentrations mesurées tandis que le second conduit à leur disparition. Compte tenu des résultats observés pour les concentrations de terpènes, la contribution de la réactivité n'apparaît pas amplifiée par un TRA plus faible. Toutefois, la différence de TRA est relativement faible et l'impact de cette variation sur les concentrations mesurées peut avoir été limitée aux niveaux considérés.

2.3.3.b) Humidité

Afin de s'affranchir au maximum de l'influence de la température sur les mesures d'humidité, des humidités spécifiques, q ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ total), sont calculées selon la formule [Lide, 1988] :

$$q = \frac{\text{HR}}{100} \cdot \frac{\text{MM}_{\text{eau}}}{\text{MM}_{\text{air}}} \cdot \frac{P_{\text{sat}(T)}}{P_{\text{totale}}} \cdot 1000 \quad \text{IV-3}$$

$$P_{\text{sat}(T)} = 0,0041 \cdot T^2 - 0,0047 \cdot T + 0,7764 \quad \text{IV-4}$$

avec HR l'humidité relative (%), MM les masses molaires ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), P_{totale} la pression totale et $P_{\text{sat}(T)}$ la pression de vapeur saturante à la température T ($^{\circ}\text{C}$) donnée par l'approximation IV-4. La Figure IV-25 présente les corrélations entre l'humidité spécifique et les concentrations de COV et d'aldéhydes à l'intérieur de la pièce.

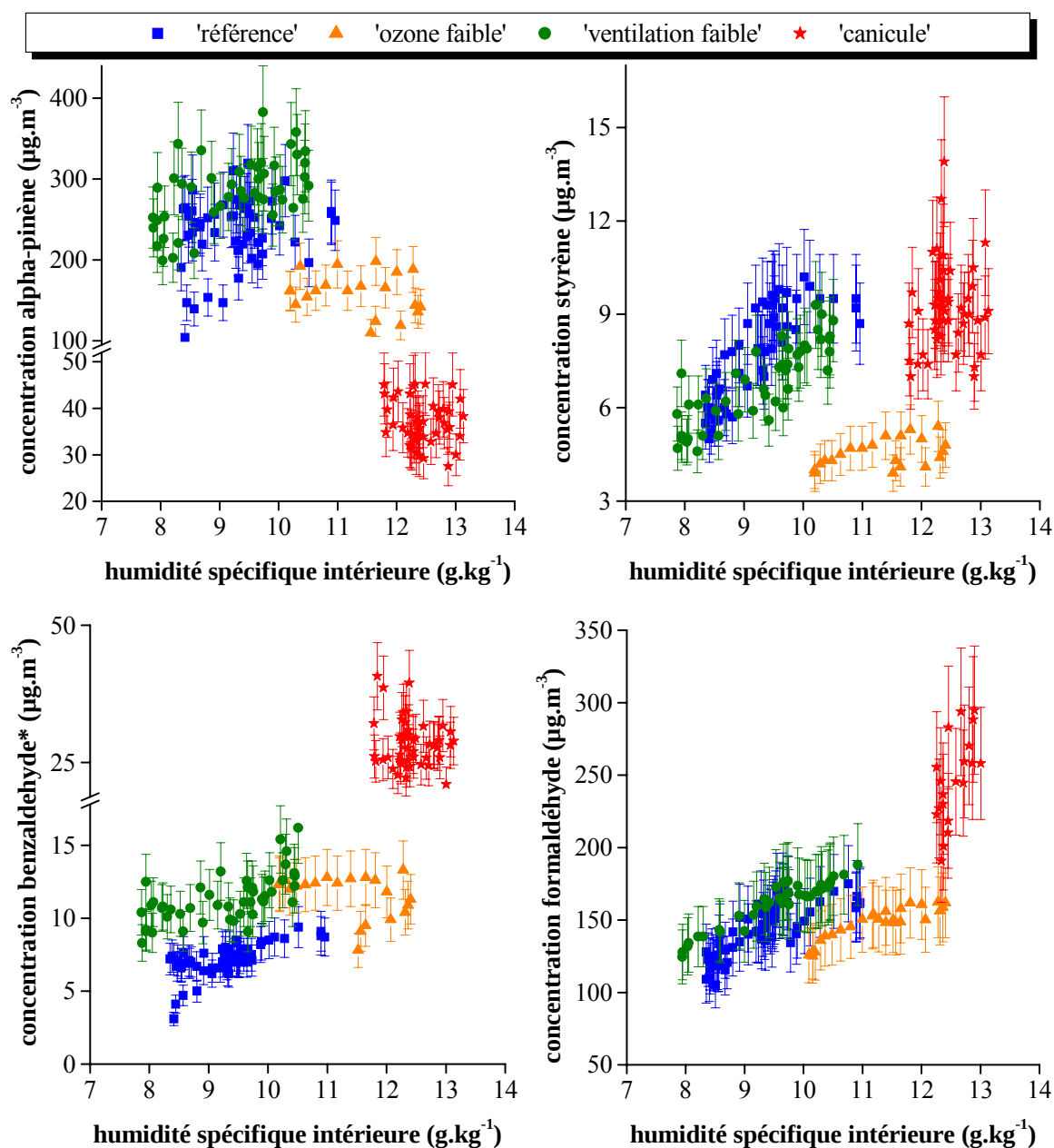


Figure IV-25 : Corrélations entre humidité spécifique ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) et concentrations de COV et d'aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à l'intérieur de la pièce

La vapeur d'eau entraîne les composés polaires vers la surface du matériau et modifie la structure du film de la surface du matériau lors d'une diminution de l'humidité relative [Wolkoff, 1998b]. Dans des conditions contrôlées, une accélération des émissions des COV et d'aldéhydes depuis les matériaux après une augmentation du taux d'hygrométrie a été observée par plusieurs auteurs [Tichenor, 1992 ; Wolkoff, 1996 ; 1998b ; Fang et al, 1998]. Enfin, l'humidité joue un rôle non négligeable dans les réactions d'oxydation et d'ozonolyse des certains COV spécifiques [Pommer, 2003].

Une augmentation de l'humidité spécifique doit entraîner, d'après la littérature, une augmentation des concentrations d'alpha-pinène. L'absence de relation entre les concentrations mesurées et le taux d'hygrométrie à l'intérieur observée pour les différentes séries détaillées suggère donc la présence d'un autre phénomène. Une réactivité du composé en phase homogène notamment avec l'ozone peut être impliquée, et expliquerait les variations de concentrations notées. Dans le chapitre précédent, une influence de l'humidité relative sur la vitesse apparente de dépôt de l'ozone sur le lambris R a été observée, une augmentation de l'humidité conduisant à une diminution de la vitesse apparente. Le niveau d'ozone disponible est donc plus important et les réactions en phase homogène, notamment avec les terpènes, vont pouvoir être facilitées. Cette réactivité de l'ozone avec les terpènes peut compenser l'accroissement des concentrations liées à l'augmentation de l'humidité.

Pour le styrène, il semble qu'une augmentation de l'humidité entraîne des concentrations plus importantes. En 2003, le lambris N ajouté dans la pièce n'émet pas de styrène. Les concentrations de styrène observées sont probablement issues des complexes de doublage en polystyrène utilisés dans les panneaux d'isolation des murs.

Pour le benzaldéhyde, l'influence de l'humidité sur les concentrations mesurées se distingue sur les séries 'référence' et 'ventilation faible' où les concentrations ont tendance à légèrement augmenter avec le taux d'hygrométrie. Lors des mesures en période de canicule, le benzaldéhyde observé dans la pièce provient des matériaux d'origine tandis que lors des séries 2004, les matériaux ajoutés émettent des composés susceptibles de réagir avec l'ozone et de donner du benzaldéhyde.

Les concentrations de formaldéhyde présentent une bonne corrélation avec les mesures d'humidité spécifique à l'intérieur de la pièce, pour les quatre séries de mesures détaillées. Le formaldéhyde observé dans la pièce est entre autre issu d'une hydrolyse des liants urée-formol présents dans les matériaux d'isolation. Ce mécanisme d'hydrolyse étant fortement conditionné par le taux d'hygrométrie présent [Tichenor, 1992], une augmentation de l'humidité doit conduire à des concentrations plus importantes de formaldéhyde, ce qui apparaît sur les profils présentés.

2.3.3.c) Température

Les concentrations intérieures des COV spécifiques et des aldéhydes sont étudiées en fonction des mesures de la température intérieure pour les séries détaillées 2003 et 2004, Figure IV-26.

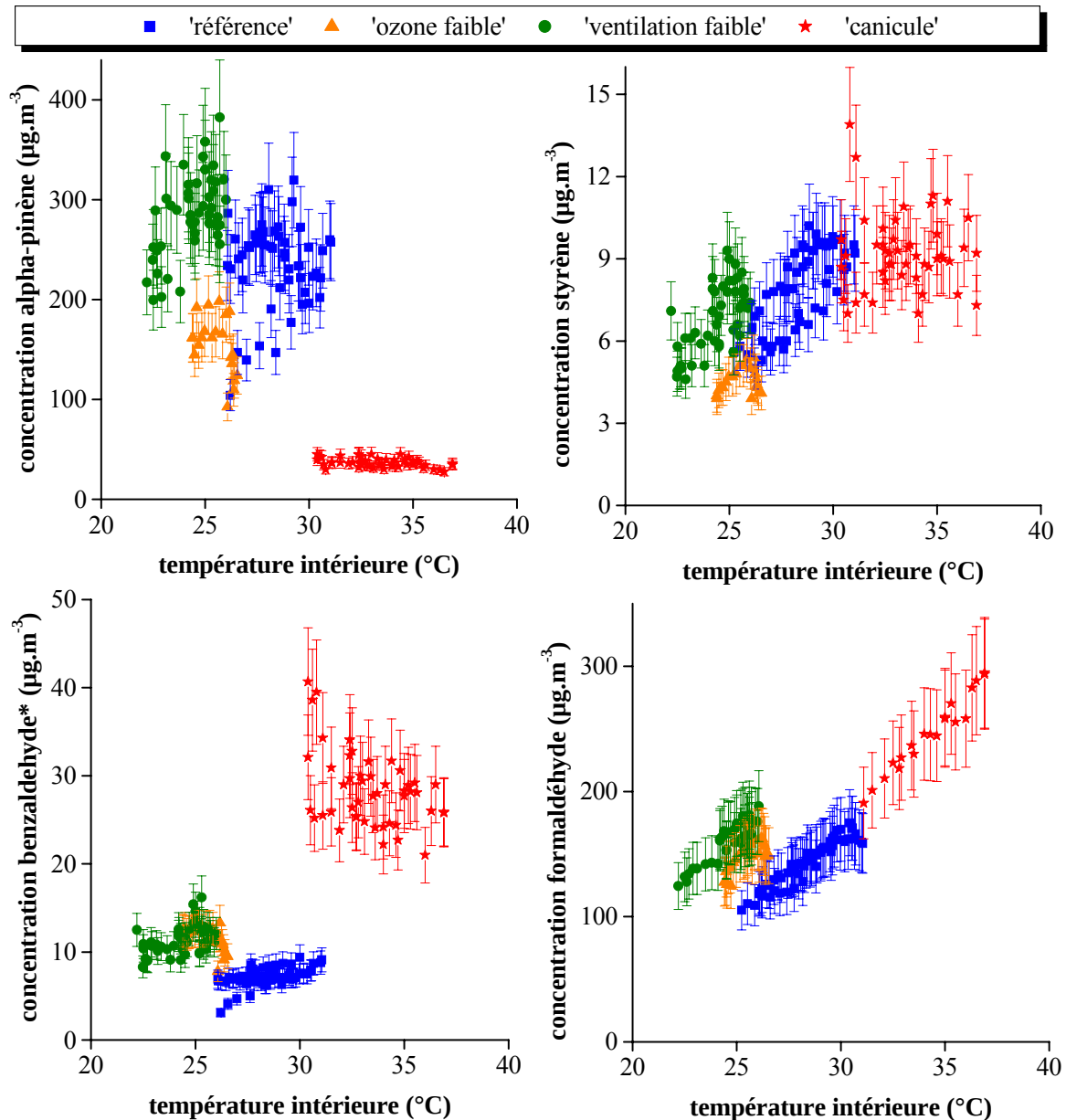


Figure IV-26 : Corrélations entre température (°C) et concentrations de COV et d'aldéhydes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) à l'intérieur de la pièce

La température est un des principaux facteurs influençant les émissions de composés par les matériaux [Wolkoff, 1996, 1998b ; Fang et al., 1998]. Une augmentation de la température affecte la vapeur de pression, les constantes de désorption et les coefficients de diffusion des composés, entraînant une augmentation de tous les processus de transfert de masse à savoir l'émission depuis la surface par évaporation, désorption ou convection, et la diffusion dans le matériau [CEC, 2001 ; Tichenor, 1992]. La température peut également accélérer les réactions chimiques dans le matériau et entraîner l'apparition de nouveaux composés [Van Der Wal et al., 1997].

Une augmentation d'un facteur cinq de l'émission de 4-pch par une moquette pour une température passant de 25°C à 50°C a été observée par Seifert et al. [1989]. Pour ce même type de matériau, une dépendance à la température plus importante pour les COV peu volatils comme le benzothiazole a été notée par Sollinger et al. [1994]. Wolkoff [1998b] a observé, après une augmentation de la température, une modification des facteurs d'émissions du 2-éthylhexanol et du 4-phénylcyclohexène (moquette), du 1,2-propanediol (peinture), de l'hexane (joints), du butylacétate (vernis), du 2-éthylhexanol (sol PVC). Pour certains matériaux, un seuil de température au-delà duquel les émissions n'évoluent plus ou décroissent sensiblement peut exister, mais il concerne essentiellement les matériaux liquides [Won et Shaw, 2005], non présents durant les campagnes de mesures.

Les concentrations d'alpha-pinène ne semblent pas influencées par la température à l'intérieur de la pièce, le niveau de concentration observé pour la période 'canicule' étant nettement inférieur du fait de l'émission plus faible du lambris N par rapport au lambris R. D'après la littérature, une augmentation de température se traduit par des concentrations de composés plus importantes. L'absence de relation permet de supposer l'existence de phénomènes pouvant contrebalancer l'impact de la température, et notamment une réactivité des composés avec d'autres espèces dont l'ozone.

Les concentrations de styrène sont supérieures après une augmentation de la température intérieure, cette observation étant plus nette pour les séries 'référence' et 'ventilation faible'.

Pour le benzaldéhyde, une augmentation de la température conduit à des concentrations plus importantes, pour les séries réalisées en 2004. Les concentrations obtenues en 2003 lors de la canicule sont nettement plus importantes que celles des séries estivales 2004. Durant cette période extrême, une augmentation de la température semble entraîner une diminution des concentrations de benzaldéhyde.

Une influence très nette de la température sur les concentrations de formaldéhyde apparaît pour toutes les séries de mesures détaillées, que ce soit en 2003 ou en 2004. La série 'canicule' se détache nettement des autres groupes par son niveau de concentration de formaldéhyde presque doublé lors de cet épisode extrême.

Une influence de la température sur les concentrations de formaldéhyde et dans une moindre mesure de styrène est mise en évidence. L'augmentation de la température conduit à des niveaux de concentrations supérieurs. Pour la plupart des aldéhydes identifiés, les concentrations mesurées lors de la série 'canicule' sont très nettement supérieures aux concentrations mesurées lors des autres séries. Un impact « canicule » apparaît donc pour les concentrations de ces composés, émis par les matériaux mais également identifiés comme produits de réactions d'ozonolyse.

2.3.3.d) Contribution de chaque condition environnementale dans le profil de formaldéhyde

Des corrélations significatives sont observées entre la température, l'humidité spécifique et les concentrations de formaldéhyde. Afin de déterminer la contribution de chacun des facteurs, la relation entre ces paramètres et la concentration de formaldéhyde est déterminée pour chaque série de mesures, Tableau IV-9.

Tableau IV-9 : Paramètres des corrélations entre la température (°C) ou l'humidité spécifique ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$) et les concentrations de formaldéhyde ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

Paramètre	Température	Humidité
Série 'référence'	$y = 11,08x - 171,54$ ($R^2 = 0,8953$)	$y = 19,526x - 39,193$ ($R^2 = 0,6550$)
Série 'ventilation faible'	$y = 14,141x - 187,13$ ($R^2 = 0,8509$)	$y = 18,467x - 14,575$ ($R^2 = 0,8954$)
Série 'ozone faible'	$y = 12,625x - 173,98$ ($R^2 = 0,6238$)	$y = 13,586x - 5,0302$ ($R^2 = 0,8144$)

La série 'ozone faible' est considérée comme présentant une contribution de la réactivité moins importante, par rapport aux deux autres séries. L'erreur liée à ce facteur, qui peut influencer les concentrations des composés, est alors minimisée pour cette série. Les équations issues de cette série sont utilisées comme modèles empiriques de prévision des concentrations de formaldéhyde avec chaque facteur indépendamment pour chacune des trois séries de mesures détaillées réalisées en 2004. Les résultats des simulations sont confrontés aux mesures réelles de formaldéhyde, Figure IV-27.

Les prévisions obtenues intègrent la température et l'humidité spécifique de façon indépendante. Les profils obtenus lors de la prise en compte des deux facteurs ensemble pourrait donc s'avérer différents.

Les valeurs prédites pour la série 'ozone faible' sont supérieures aux concentrations réellement mesurées, pour les deux facteurs. Des écarts significatifs sont notés au début (8 à 16 htu le 18 août) et à la fin de la série (à partir de 4 htu le 19 août). La période intermédiaire, entre 16 htu et 4 htu le lendemain, présente une bonne adéquation des concentrations de formaldéhyde, pour les deux facteurs considérés. Sur l'ensemble de la série, les variations des concentrations de formaldéhyde ne suivent pas les deux paramètres étudiés, au contraire des autres séries détaillées présentées.

Les équations utilisées pour les prédictions sont issues de la série 'ozone faible'. Or, il apparaît que ces prévisions présentent des différences avec les mesures réelles. Les modèles définis ne sont donc pas parfaits mais ils sont utilisés pour définir des tendances concernant l'influence des deux paramètres sur l'évolution des concentrations de formaldéhyde.

Pour la série 'référence', la prise en compte de l'humidité spécifique seule dans le profil des concentrations entraîne une sous-estimation du niveau global de formaldéhyde. Une bonne adéquation des évolutions apparaît lorsque la température seule est utilisée. Les amplitudes du profil sont bien prédites avec ce modèle 'température' et les maxima de formaldéhyde sont bien retrouvés. Quelques écarts sont notés entre les prévisions intégrant la température et les mesures. Entre 4 htu et midi le 29 juillet puis à partir de 10 htu le 30 juillet, les niveaux de concentrations prédits sont légèrement supérieurs aux niveaux mesurés. Une légère tendance à la surestimation apparaît parfois.

Globalement pour la série 'ventilation faible', la prise en compte de l'humidité spécifique seule se traduit par une sous-estimation des concentrations de formaldéhyde. Les prévisions issues du modèle impliquant la température présentent une meilleure corrélation, notamment pour le 1^{er} et le 2 septembre. Pour la journée du 3 septembre, un enchaînement de deux pics de concentrations de formaldéhyde (17 htu et 22 htu) apparaît : le premier pic observé est retrouvé avec le modèle 'température' tandis que le second est identifié pour la prévision liée à l'humidité spécifique seule.

A partir de ces observations, il apparaît que l'effet de la température sur l'évolution des concentrations de formaldéhyde est majoritaire devant celui de l'humidité. De plus, les prévisions obtenues lors de la prise en compte de ce facteur présentent une très bonne corrélation avec les mesures réelles. Les variations de température semblent responsables des variations des concentrations de formaldéhyde.

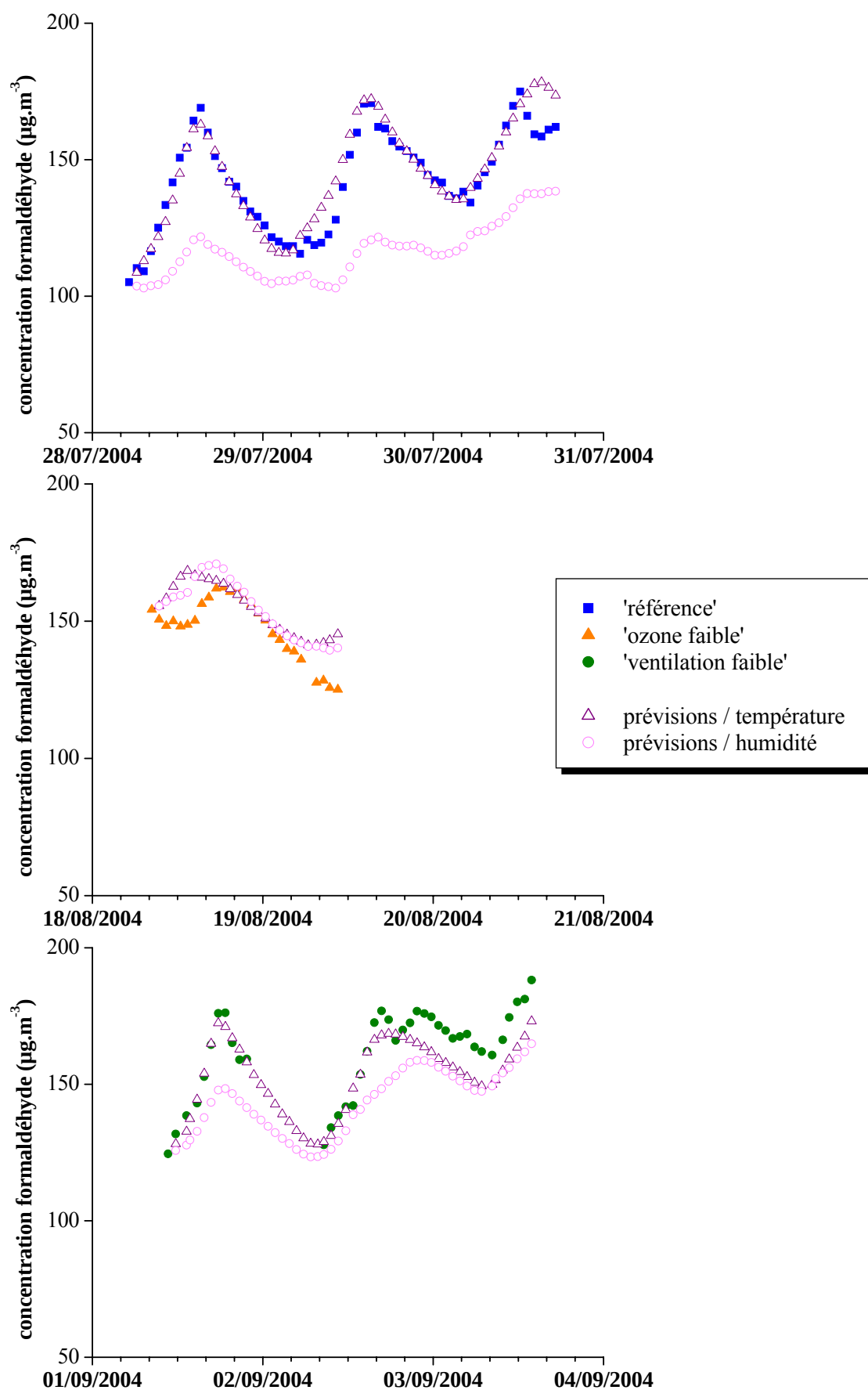


Figure IV-27 : Concentrations de formaldéhyde simulées par les modèles empiriques et mesurées dans la pièce

2.4. Relations entre l'ozone, les COV, les aldéhydes, l'humidité et la température

Les ratios I/E moyens calculés pour l'ozone présentent des valeurs comprises entre 0,04 et 0,21 et une influence du TRA sur le ratio est observée. Une augmentation du TRA de la pièce conduit à une augmentation du ratio I/E de l'ozone. Ces ratios I/E inférieurs à 1 témoignent de la présence de puits pour ce composé dans la pièce. Les mécanismes envisagés pour expliquer les niveaux de concentrations plus faibles dans la pièce font intervenir des réactions en phase homogène avec d'autres composés présents dans l'air intérieur et des réactions en phase hétérogène avec les matériaux, d'origine et ajoutés, présents dans la pièce.

Une importante réactivité de l'ozone, issu d'un transfert depuis l'extérieur, sur les surfaces est retrouvée. Afin de mettre en évidence cette réactivité de l'ozone, des mesures horaires des concentrations de COV et d'aldéhydes ont été réalisées lors de périodes définies. L'apparition de composés spécifiques aux matériaux ajoutés (terpènes, styrène) mais également identifiés comme produits de réaction impliquant l'ozone (aldéhydes) est observée dans la pièce, tout comme lors des essais en laboratoire. Toutefois, au contraire des essais expérimentaux, plusieurs paramètres n'ont pu être contrôlés et notamment la température, l'humidité et les autres polluants tels que NO₂. La présence de ces autres facteurs pouvant influencer les concentrations de COV et d'aldéhydes rend difficile la discrimination de leur contribution respective.

A partir de l'étude des corrélations, une influence nette de la température sur les concentrations d'aldéhydes, et notamment de formaldéhyde, est établie. Pour la plupart des aldéhydes mesurés, un effet canicule est observé avec des concentrations significativement supérieures lors de cette période climatique extrême. Un impact de l'humidité est également relevé, à un niveau plus limité. La prise en compte de ces deux paramètres ne permet pas d'expliquer les comportements de tous les polluants mesurés et un impact de la réactivité en phase gazeuse de l'ozone à l'intérieur de la pièce semble intervenir. En effet, les évolutions de certains composés présentent des profils identiques à celui de l'ozone avec parfois un décalage dans l'apparition des pics de concentrations. Ces observations semblent également aller dans le sens d'une réactivité de l'ozone dans la pièce.

Même si la réactivité de l'ozone en phase gazeuse n'est pas apparue distinctement lors de ces mesures, cela n'implique pas qu'elle n'a pas lieu. D'une part, les techniques analytiques utilisées ne permettent pas l'identification de tous les sous-produits et produits de réaction impliquant l'ozone. D'autre part, les modifications des concentrations d'ozone, de COV et d'aldéhydes peuvent avoir été très faibles et donc non détectables lors des mesures in situ. Enfin, la prise en compte des facteurs température et humidité n'explique pas tous les profils de concentrations de COV et d'aldéhydes obtenus. Une réactivité de l'ozone en phase gazeuse avec certains COV émis par les matériaux peut donc être supposée.

Un modèle de prévision des concentrations intérieures de l'ozone et des oxydes d'azote a été développé à partir d'un logiciel cinétique. Ce modèle permet également de prédire les concentrations intérieures de COV et d'aldéhydes. Seuls les paramètres de réactivité en phase hétérogène et homogène ont été pris en compte pour définir ce modèle, l'effet de la température et de l'humidité étant volontairement exclus. Ainsi, la réactivité de l'ozone en phase homogène, dans la pièce doit pouvoir être plus mise en avant.

3. Modélisation

L'objectif est de développer un outil numérique capable de prédire les concentrations intérieures de polluants (ozone, oxydes d'azote, terpènes, aldéhydes) en fonction de leurs concentrations extérieures, des conditions de ventilation et des interactions des matériaux présents dans la pièce avec l'ozone. Les conditions de température et d'humidité ne sont pas intégrées dans le modèle.

A partir des caractéristiques des matériaux présents dans la pièce, dont les interactions avec l'ozone ont été évaluées en banc d'exposition contrôlée, des niveaux de pollution extérieur et de la ventilation, des prévisions des concentrations intérieures de COV et d'aldéhydes sont réalisées.

3.1. Choix du modèle

Les modèles utilisés dans la détermination des niveaux de pollution intérieure appartiennent principalement à deux catégories. Les modèles stochastiques, définis à partir de lois empiriques issues des mesures [Shair et Heinter, 1974], sont peu utilisés mais les travaux de Blondeau et al. [2002 ; 2004] présentent une étude intégrant un modèle de ce type pour des mesures réalisées dans des écoles. Les modèles déterministes, basés sur des lois physiques décrivant le transfert des composés, constituent la grande majorité des modèles de prédiction proposés [Axley et al., 1994 ; Allard et al., 1996 ; Blondeau et al., 2000 ; Weschler et Shields, 1997]. Ces modèles intègrent le transport des polluants par le système de ventilation, les émissions internes, les interactions polluants/surfaces, et les réactions entre les polluants et les composés émis.

Le modèle choisi est un modèle déterministe, établi grâce au logiciel *FACSIMILE* généralement utilisé dans le cadre d'études cinétiques, et notamment d'étude des paramètres influençant ces cinétiques [Curtis, 1979 ; Doussin, 1998]. Récemment, ce logiciel a également été utilisé dans le cadre d'études sur la qualité de l'air intérieur. Fick et al. [2002 ; 2003] ont ainsi présenté une comparaison expérimentale d'un modèle cinétique développé pour les réactions de plusieurs terpènes avec l'ozone et les NOx dans les environnements intérieurs.

Cette étape de modélisation comporte trois phases illustrées sur la Figure IV-28. La mise au point de ce modèle simple intègre les résultats de l'étude individuelle des matériaux en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III) mais également les conditions de réactivité des composés considérés de la littérature. Après la définition du code, le modèle est évalué par comparaison avec des mesures réalisées dans un environnement réel maîtrisé, la pièce d'étude de MARIA (Chapitre IV).

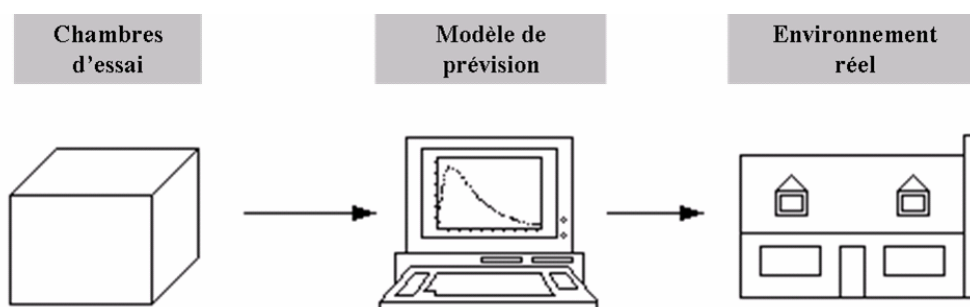


Figure IV-28 : Les trois phases de la modélisation

3.2. Définition du modèle

3.2.1. PARAMETRES

Les paramètres d'entrée du modèle sont les concentrations extérieures d'O₃, de NO et de NO₂ et les caractéristiques des émissions des matériaux. Les paramètres de sortie sont les concentrations intérieures de ces mêmes composés, ainsi que celles des COV et des aldéhydes sélectionnés d'après les études des matériaux en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III).

Les composés intégrés dans le modèle sont :

- pour les COV spécifiques : alpha-pinène, bêta-pinène, limonène, terpinolène et styrène.
- pour les aldéhydes : formaldéhyde, hexaldéhyde, benzaldéhyde et acétaldéhyde.

En considérant ces paramètres, le modèle va intégrer les trois éléments suivants afin de représenter au mieux les mécanismes de sources et de puits de ces espèces dans la pièce d'étude :

- le transfert des polluants (NO, NO₂ et O₃) dans la pièce par le système de ventilation ;
- les émissions de COV et d'aldéhydes depuis les matériaux présents dans la pièce (d'origine et ajoutés) ;
- la réactivité de l'ozone avec NO, avec les matériaux présents dans la pièce et avec les composés émis par ces matériaux.

Sur la Figure IV-29, une représentation schématique reprenant les différents éléments intégrés au modèle est présentée.

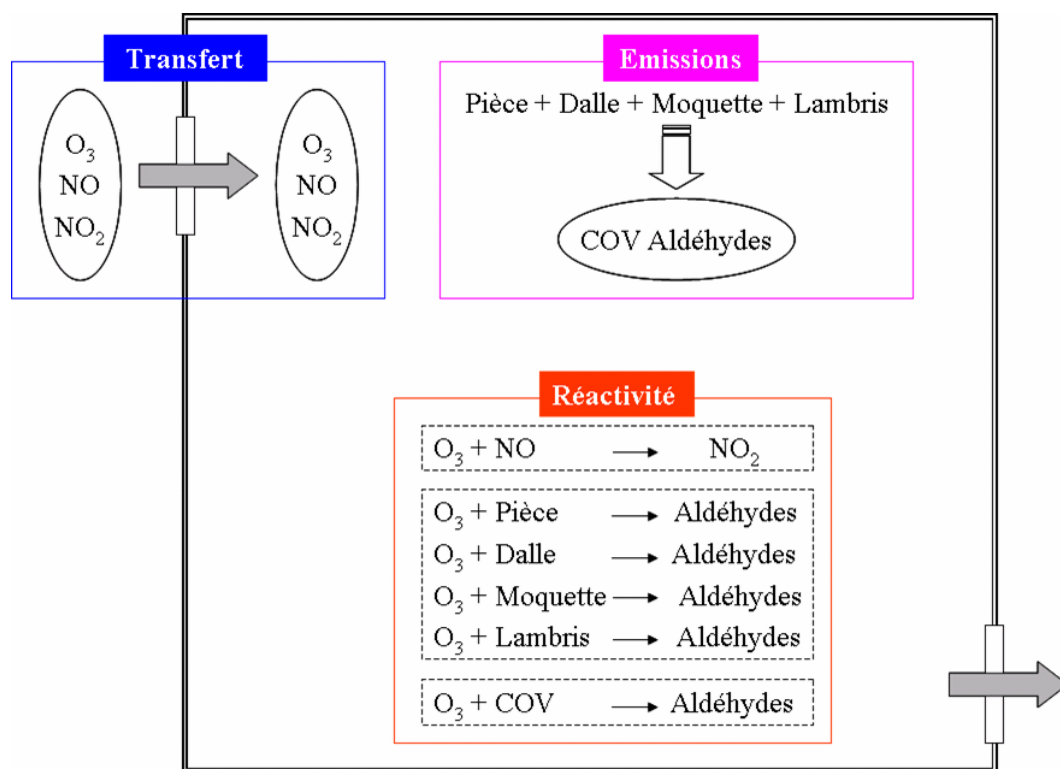


Figure IV-29 : Paramètres et variables du modèle

L'initialisation du modèle est réalisée d'après le taux de renouvellement d'air de la pièce, les concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote ainsi qu'à partir du premier point de mesures de COV et d'aldéhydes in situ. Il n'y a pas d'ajustement manuel des paramètres.

Les conditions expérimentales et cinétiques des différents éléments sont détaillés dans le paragraphe suivant.

3.2.2. ELEMENTS

3.2.2.a) Transfert et Emissions

Dans le système envisagé, l'hypothèse d'une pénétration complète de NO, NO₂ et O₃ dans la pièce est considérée. Il n'y a pas de disparition des polluants dans les systèmes de ventilation (entrée et sortie d'air). Ainsi, le transfert des polluants est uniquement conditionné par le taux de renouvellement et constitue un terme source. Ces polluants sont supposés instantanément homogénéisés dans la pièce. Des flux de NO, NO₂ et O₃ sont définis en fonction du débit d'air extrait.

L'émission des COV et des aldéhydes par la pièce et les matériaux ajoutés est considérée comme une source continue. A partir des mesures réalisées en banc d'exposition contrôlée (Chapitre III), un flux d'émission de chaque composé est déterminé pour chaque matériau. En ce qui concerne la pièce seule, les mesures réalisées avant l'ajout des matériaux (série 'à vide') permettent de définir des flux d'émissions de COV et d'aldéhydes par la pièce.

3.2.2.b) Réactivité

La première réaction intégrée est celle de l'ozone et de NO, produisant du NO₂, dont la constante de réaction est égale à $1,08 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000]. Les constantes apparentes de dépôt de l'ozone sur les surfaces, k_d , sont déterminées d'après les résultats de l'étude en banc d'exposition contrôlée à l'ozone (Chapitre III). Seul le dépôt de l'ozone sur les surfaces est intégré dans le modèle puisque défini expérimentalement lors des essais en banc d'exposition contrôlée. Les constantes de réactions d'ozonolyse des 5 COV spécifiques sont issues de la littérature [Atkinson, 1990 ; 1995]. Les COV et aldéhydes sélectionnés sont les principaux composés émis par les matériaux et/ou issus de réactions d'ozonolyse de ces COV.

Des rendements de formation des aldéhydes sélectionnés sont déterminés. Ces composés peuvent provenir soit de réaction de l'ozone sur les surfaces des matériaux, soit de réaction de l'ozone en phase homogène.

L'influence de l'ozone sur les émissions des matériaux est déterminée par comparaison des mesures en banc d'essai (Chapitre III) sur des échantillons de matériaux exposés et non exposés à l'ozone. A partir de ces résultats, des flux d'aldéhydes sont calculés pour les deux types d'échantillons et un rendement de formation de chaque aldéhyde est alors défini en fonction de la concentration d'ozone impliquée durant l'essai. Les formules utilisées sont présentées ci-dessous :

$$\varphi_{\text{mat/pièce}} = C_{\text{mat/exp}} \cdot \left(\frac{D}{S_{\text{mat}}} \right)_{\text{exp}} \cdot \left(\frac{S}{V} \right)_{\text{mat/pièce}} \quad \text{IV-5}$$

$$\eta = \frac{\Delta\varphi}{C_{\text{ozone}}} \quad \text{avec } \Delta\varphi = \varphi_{+\text{ozone}} - \varphi_{-\text{ozone}} \quad \text{IV-6}$$

avec $\varphi_{\text{mat/pièce}}$ le flux de l'aldéhyde provenant du matériau ajouté dans la pièce ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$), $C_{\text{mat/exp}}$ la concentration de l'aldéhyde émis par le matériau en banc d'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), $(D/S_{\text{mat}})_{\text{exp}}$ le rapport débit sur surface de l'échantillon dans le banc d'exposition ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$), $(S/V)_{\text{mat/pièce}}$ le rapport surface sur volume du matériau installé dans la pièce ($\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$).

Les rendements de formation des aldéhydes pour chaque ozonolyse de COV spécifiques sélectionnés sont définis d'après la synthèse réalisée par Moukhtar [2005] lors de sa recherche d'un nouveau mécanisme chimique permettant de mieux modéliser la réactivité, notamment avec l'ozone, de COV d'origine biotique dans les modèles de prévisions de la pollution atmosphérique.

Le Tableau IV-10 présente une synthèse de toutes les données cinétiques caractérisant les réactions de dépôt d’ozone et d’ozonolyse des COV spécifiques, intégrées au modèle.

Tableau IV-10 : Données cinétiques utilisées dans le modèle

Surfaces	Formald.	Hexald.	Benzald.	Acétald.	k'_a (min ⁻¹)	} Chapitre III
Pièce	0,25	0,03	0,02	0,06	0,026	
Lambris R	0,10	0,32	0,06	0,03	0,051	
Moquette / SBR ₂	0,08	0,03	0,01	0,03	0,015	
Dalle PS ₂	0,13	0,01	0,11	0,03	0,002	

COV	Formald.	Hexald.	Benzald.	Acétald.	k_r (mol ⁻¹ ·cm ³ ·min ⁻¹)	Références
alpha-Pinène	0,10	0,00	0,00	0,00	$5,22 \cdot 10^{-15}$	Atkinson, 1997
béta-Pinène	0,84	0,00	0,00	0,00	$9,00 \cdot 10^{-16}$	Atkinson, 1997
Limonène	0,04	0,00	0,00	0,00	$1,26 \cdot 10^{-14}$	Atkinson, 1997
Terpinolène	0,10	0,01	0,00	0,00	$8,40 \cdot 10^{-14}$	Atkinson, 1997
Styrène	0,37	0,00	0,41	0,00.	$1,03 \cdot 10^{-15}$	Tuazon et al., 1993

Le modèle défini intègre la réactivité des matériaux et des espèces avec l’ozone, en phase hétérogène et en phase homogène. Toutefois, les variations des conditions environnementales (température et humidité relative ou spécifique) ne sont pas prises en compte.

3.3. Simulations

Le modèle défini est évalué par comparaison avec des mesures de la série détaillée ‘référence’ de la campagne 2004. Le pas de temps retenu pour le modèle est de 10 minutes et les simulations sont comparées aux concentrations quart-horaires de NO, NO₂ et O₃ et aux concentrations horaires de COV et d’aldéhydes, réellement mesurées.

3.3.1. CONCENTRATIONS INTERIEURES DE NO, NO₂ ET O₃3.3.1.a) NO et NO₂

Les concentrations intérieures de NO et de NO₂ obtenues lors des simulations à partir du modèle sont présentées avec les concentrations réellement mesurées lors de la série considérée ('référence') sur la Figure IV-30 et sur la Figure IV-31, réciproquement.

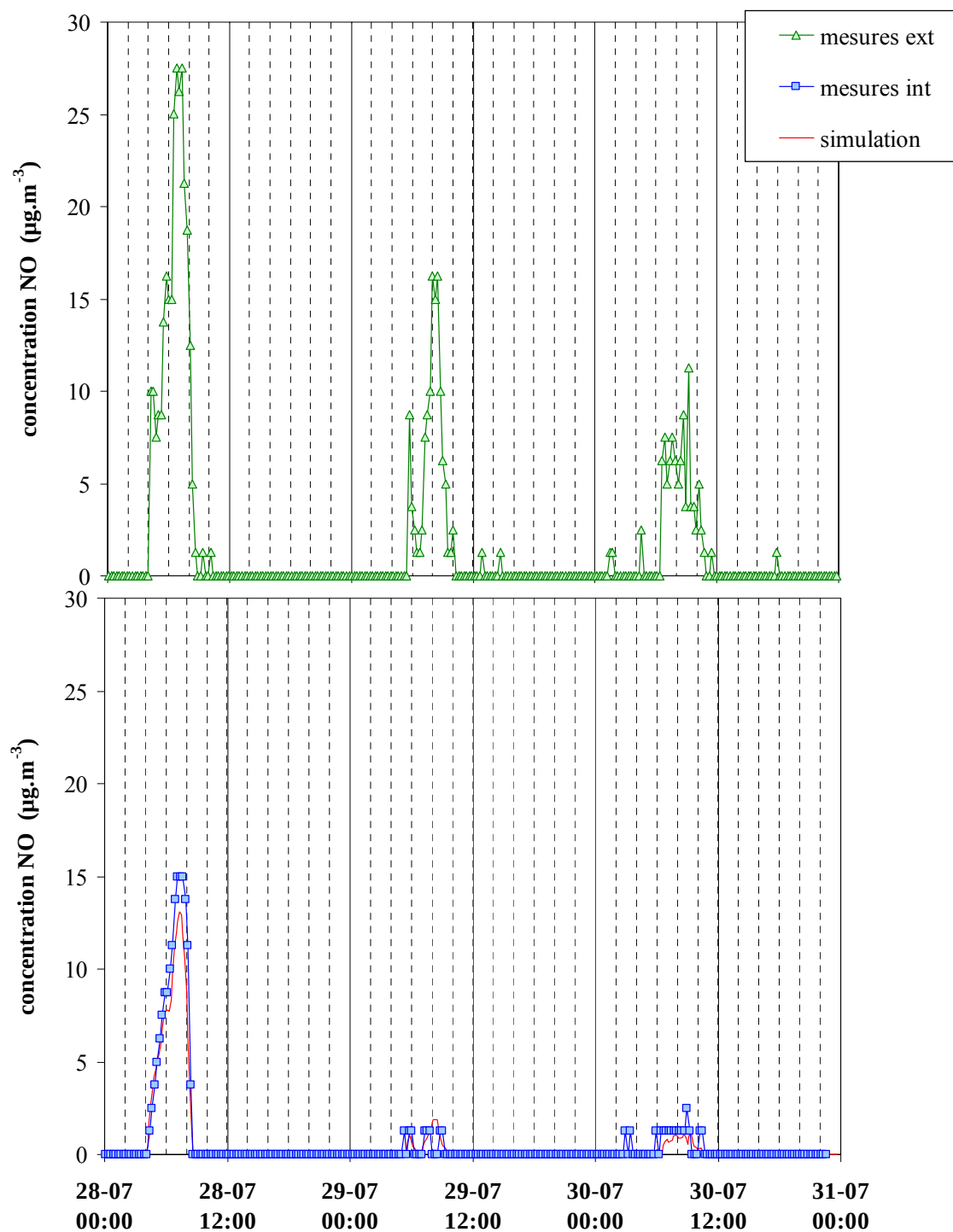
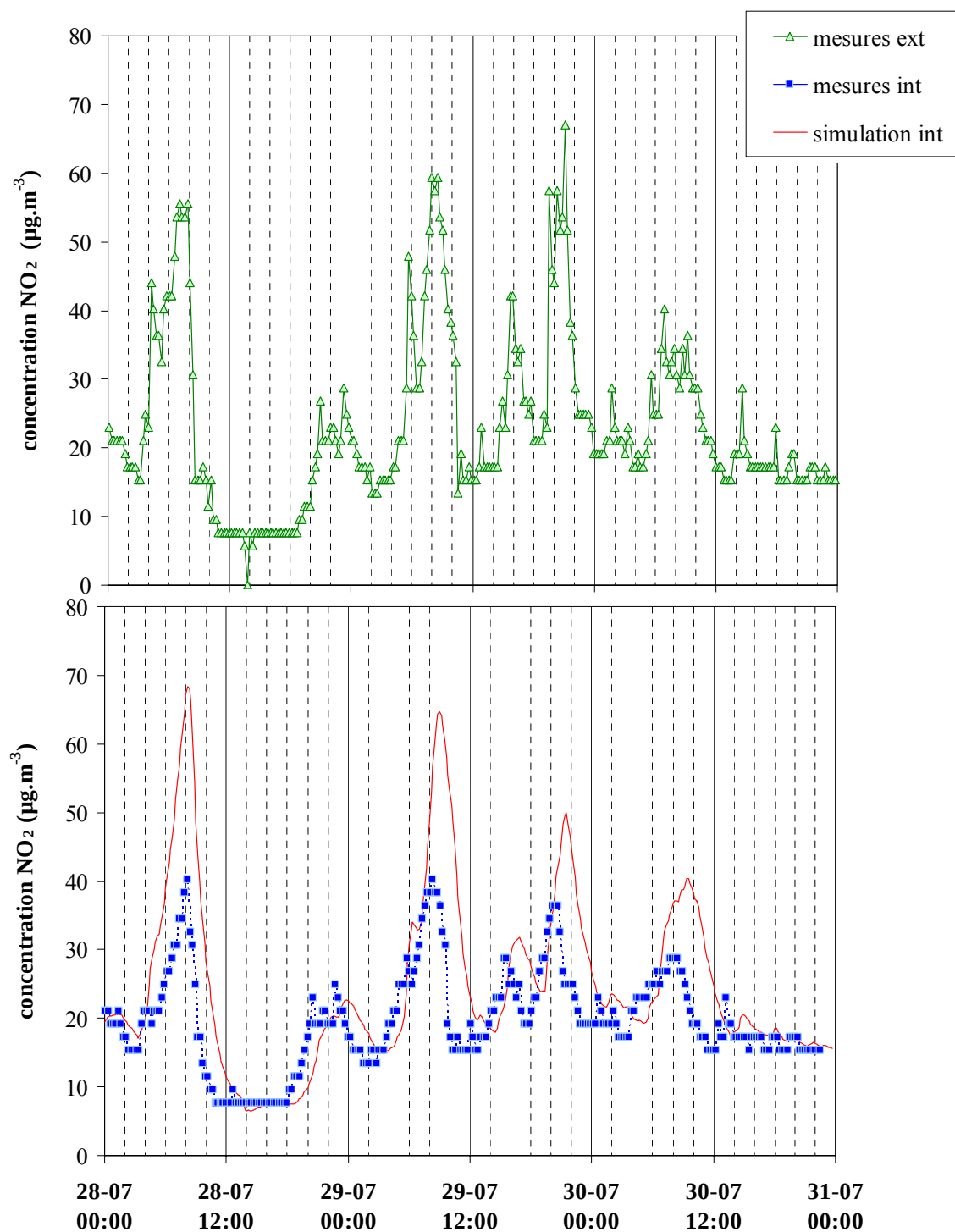


Figure IV-30 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de NO

Figure IV-31 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de NO_2

Le modèle défini permet de bien retrouver le niveau et le profil de NO dans la pièce. Les quelques différences observées sont en partie imputables au seuil de détection de l’analyseur, égal à $1,25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, qui ne permet pas la mise en évidence de variations de concentrations faibles.

Le mécanisme impliquant NO dans le modèle correspond à la réaction avec l’ozone produisant NO₂. D’après les conditions environnementale de cette série de mesures et en l’absence de photolyse puisque les volets sont fermés, le temps de demi-vie de NO dans la pièce est évalué à 1 minute, ce qui n’est pas suffisant pour permettre un dépôt de NO sur les surfaces. La prise en compte de la réactivité homogène avec l’ozone suffit à elle seule pour bien prédire le comportement de NO dans la pièce.

L’hypothèse consistant à négliger les réactions de NO en phase hétérogène dans les environnements intérieurs, impliquant une prédominance de la réactivité avec l’ozone, est donc justifiée.

Globalement, le modèle conduit des concentrations de NO₂ supérieure aux concentrations réellement mesurées dans la pièce. Du point de vue temporel, la dynamique des concentrations de NO₂ est relativement bien retrouvée et une bonne concordance des niveaux maximums est observée pour la majorité des pics de concentrations. Des décalages apparaissent pour certains événements et le modèle semble en avance par rapport aux mesures.

La surestimation par le modèle du niveau de NO₂ dans la pièce témoigne de la présence d’un puits supplémentaire de NO₂ dans la pièce, non intégré dans le modèle. Le décalage temporel observé indique qu’il y a trop de NO₂ et trop longtemps, ce qui va également dans le sens d’un puits d’ozone manquant dans le modèle.

La durée de vie de NO₂ dans la pièce est plus longue que celle de NO et ce qui lui laisse un temps suffisant pour se déposer sur les surfaces. Ainsi, les réactions hétérogènes de dépôt de NO₂ sur les surfaces interviennent également dans la réactivité de NO₂ dans la pièce.

Le dépôt de NO₂ sur les surfaces, correspondant à un dépôt d’acide nitrique et nitreux, est apparu dépendant de l’alcalinité du matériau pour plusieurs auteurs [Spicer et al., 1989]. Des vitesses apparentes de dépôt de NO₂ sur différentes surfaces ont été rassemblées par Grøntoft et Raychaudhuri [2004] et le Tableau IV-11 présente un extrait de cette table. Les matériaux proches de ceux présents dans la pièce, pour lesquels des vitesses de dépôt ont été calculées sont les plaques de plâtre cartonnées, les moquettes et le panneau de particules.

Tableau IV-11 : Synthèse de vitesses de dépôt de NO₂ sur des matériaux

Matériau	Température et Humidité relative	Vitesse de dépôt (cm·s ⁻¹)
Lambris laqué	20 °C – 50%	0,00639
Bois peint	23 °C – 58%	0,003
Aluminium	30 °C – 60%	0,002
Panneau de particules	20 °C – 65%	0,0124
Moquettes	20 °C – 50%	0,0856 – 0,0919
Sol PVC	20 °C – 45%	0,00278
Dalles plastiques	20 °C – 502%	0,00333
Plaque de plâtre cartonnée	20 °C – 44%	0,0169
	20 °C – 60%	0,02
	20 °C – 67%	0,0272

Les différentes valeurs rassemblées témoignent de l’intérêt de prendre en compte les réactions en phase hétérogène impliquant NO₂ dans les environnements intérieurs.

3.3.1.b) O₃

Pour l'ozone, deux configurations de simulations différentes ont été étudiées en fonction de la prise en compte, ou non, du puits lié aux réactions de l'ozone en phase homogène avec les COV spécifiques sélectionnés. Les concentrations intérieures de O₃ obtenues lors des simulations sont présentées avec les concentrations réellement mesurées durant la série 'référence' sur la Figure IV-32.

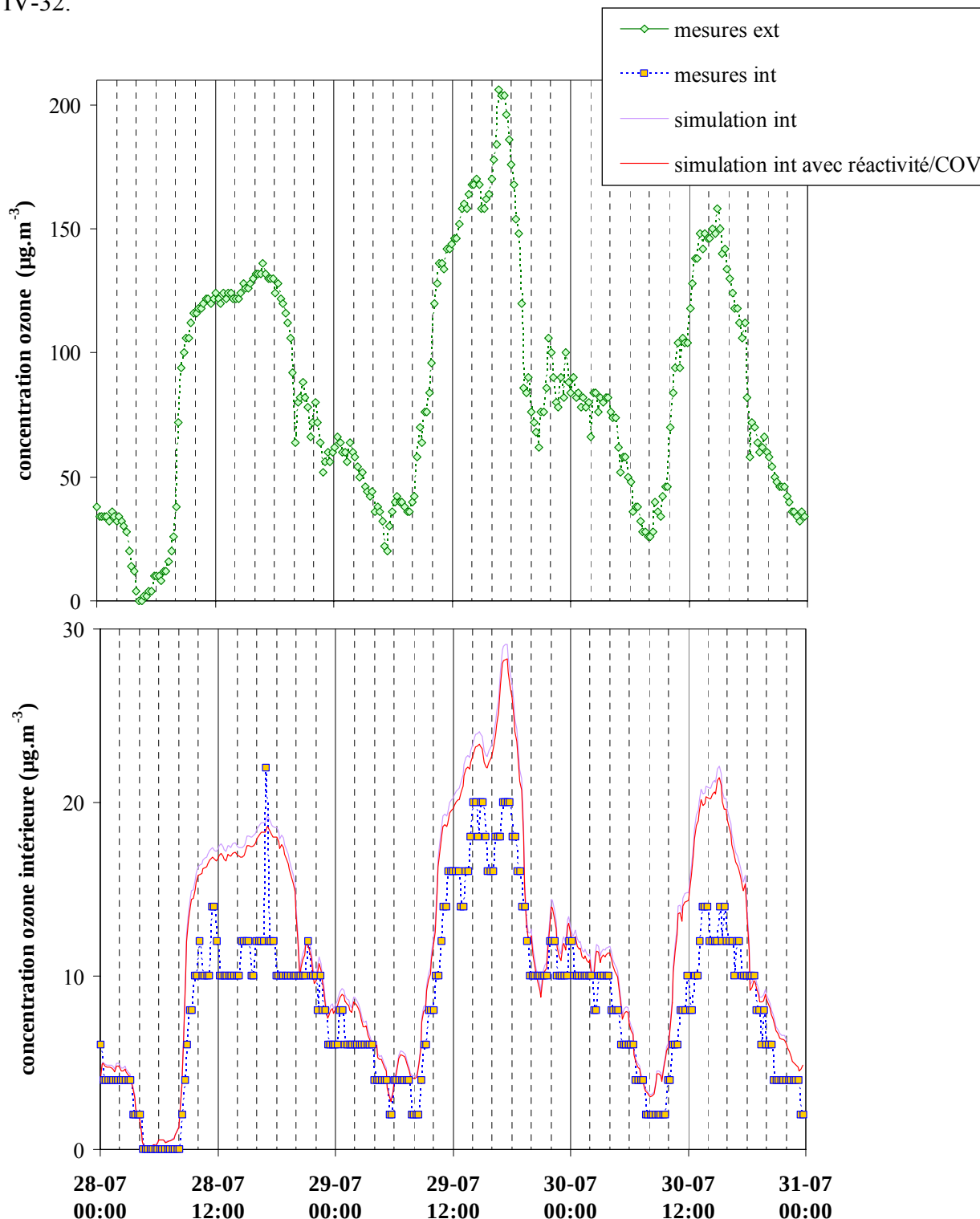


Figure IV-32 : Concentrations intérieures simulées et mesurées de O₃

Sur l'ensemble de la série, les concentrations prédites par le modèle reproduisent bien les concentrations réelles mesurées, à un niveau légèrement supérieur. Les trois pics de concentrations d'ozone sont bien prévus par le modèle. Une bonne concordance temporelle des événements est observée.

Afin d'améliorer la prévision, un puits d'ozone lié aux réactions en phase homogène avec les COV spécifiques émis par les matériaux est ajouté. La correction de niveau issue de ce nouvelle configuration du modèle est négligeable. La prise en compte des réactions de dépôt de l'ozone sur les surfaces, associée à la réaction avec NO, permettent une bonne prévision des concentrations intérieures d'ozone, la contribution de la réaction homogène de l'ozone avec des terpènes et le styrène reste limitée.

L'existence d'un terme puits d'ozone supplémentaire est envisagé pour expliquer les différences de niveaux observés entre les simulations et les mesures. Ce puits manquant peut résulter d'un dépôt de l'ozone sur les surfaces sous-estimé, notamment pour la pièce 'à vide', ou bien à d'autres réactions en phase homogène avec des COV différents de ceux intégrés au modèle.

3.3.2. CONCENTRATIONS INTERIEURES DE COV ET D'ALDEHYDES

Les concentrations intérieures simulées sont comparées aux mesures réelles sur la Figure IV-33 pour le styrène et l'alpha-pinène, et sur la Figure IV-34 pour le formaldéhyde et l'hexaldéhyde.

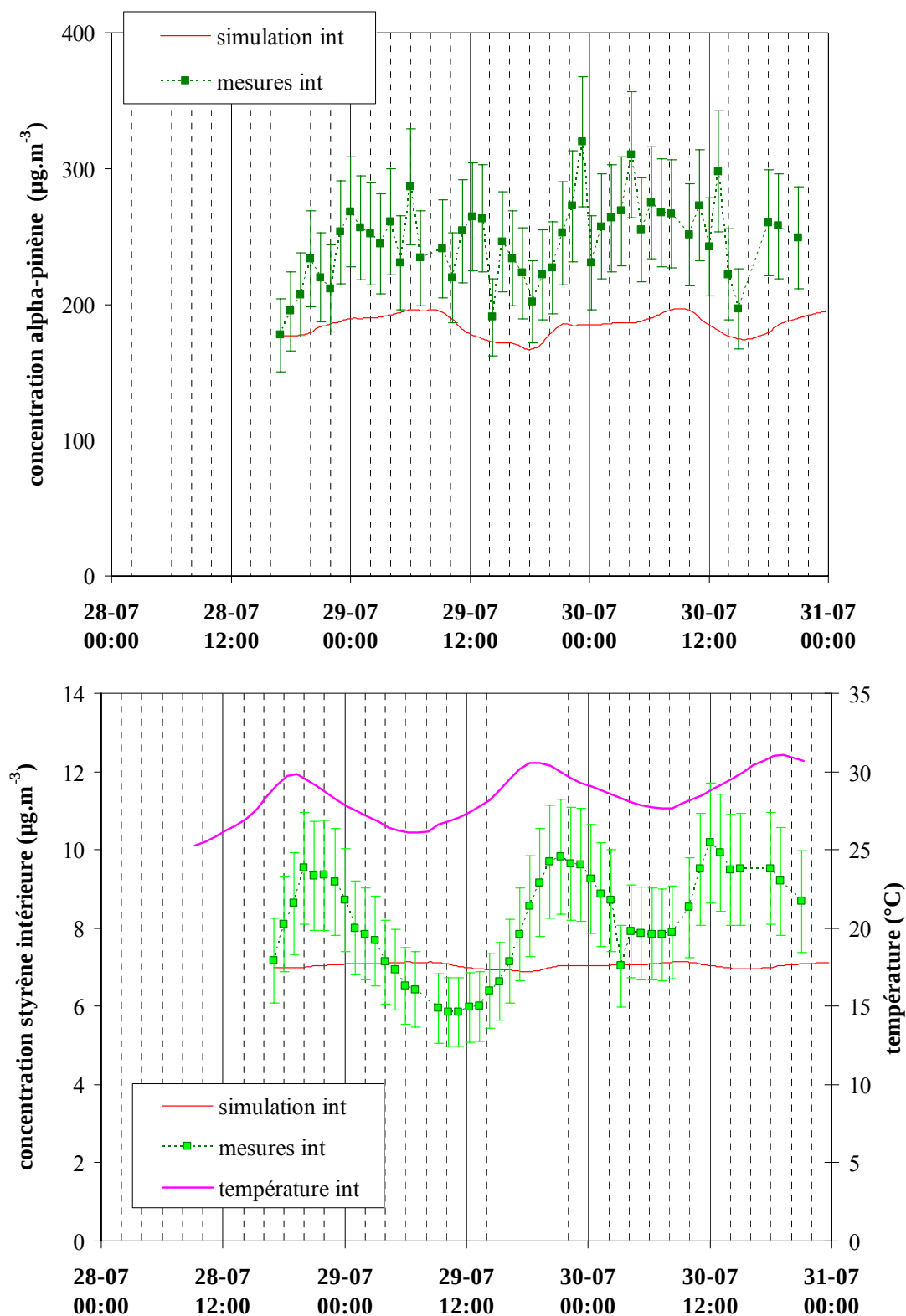


Figure IV-33 : Concentrations d'alpha-pinène et de styrène (prévisions et mesures)

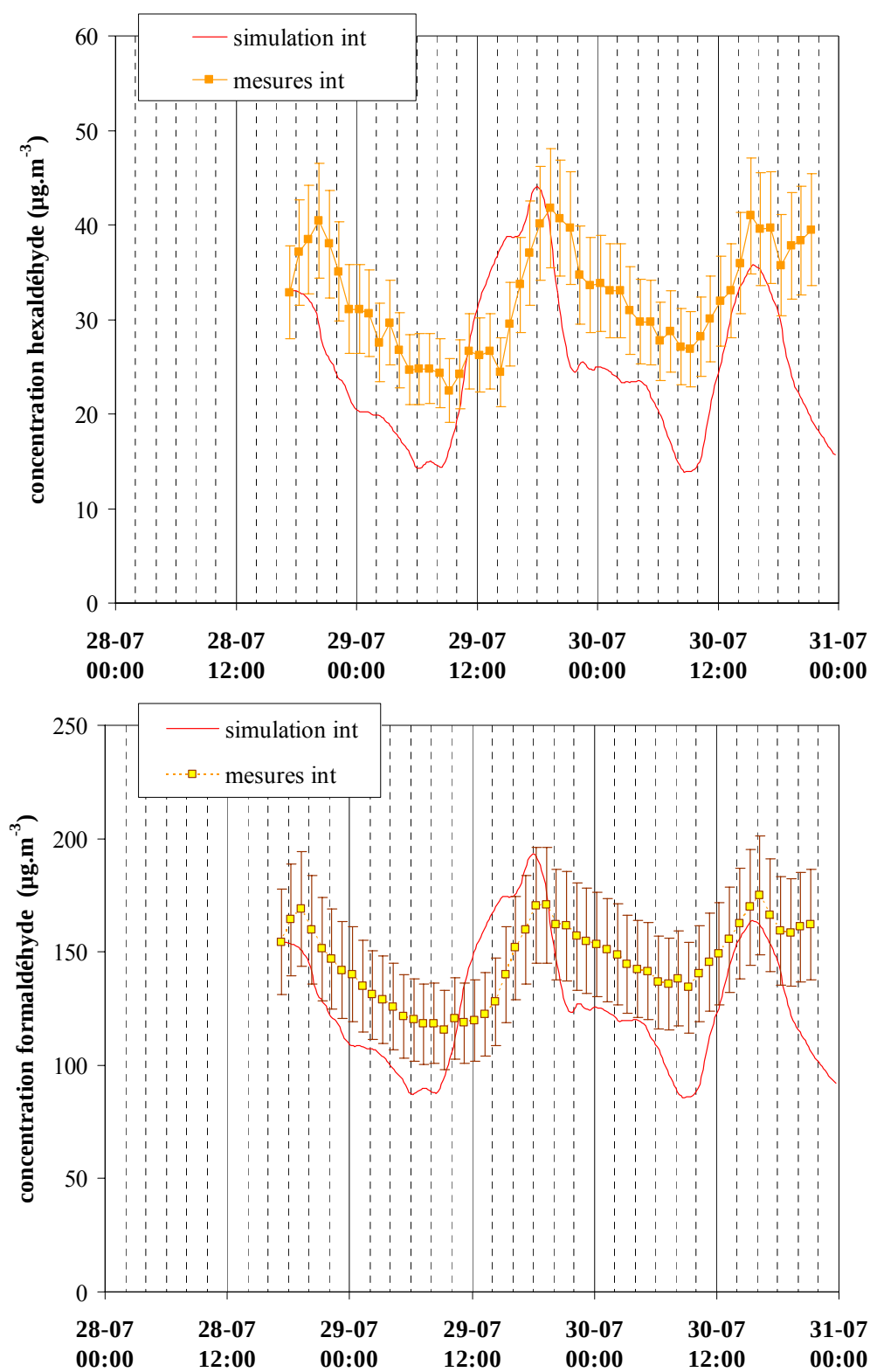


Figure IV-34 : Concentrations de formaldéhyde et d'hexaldéhyde (prévisions et mesures)

En ce qui concerne l'alpha-pinène, les profils des concentrations simulées et réelles sont relativement parallèles. Les très légères diminutions de concentrations observées in situ pendant les pics d'ozone sont retrouvées par le modèle. L'amplitude des variations des concentrations prédites par le modèle est moins marquée que celle observée dans la pièce. Les concentrations extrêmes des données simulées couvrent un intervalle de $30 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ tandis que des variations supérieures à $100 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ont été observées in situ.

Le profil simulé du styrène est plutôt stable et les variations de concentrations observés in situ ne sont pas retrouvées. La prise en compte de la réactivité homogène de l'ozone sur le styrène ne permet pas d'expliquer le comportement de ce composé dans la pièce.

Les variations des concentrations d'hexaldéhyde prédites sont relativement cohérentes avec les mesures in situ. Les pics de concentrations sont relativement bien retrouvés, même si un décalage apparaît le 29 juillet 2004. L'amplitude des variations des concentrations issues du modèle est supérieure aux mesures réelles avec des intervalles de concentrations de $32 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $18 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivement.

Le modèle de prévision permet de bien retrouver les variations des concentrations de formaldéhyde observées dans la pièce. Les maxima de concentrations sont correctement prédits. Un décalage apparaît concernant la cinétique des deux profils, qui est plus marquée pour les données prédites. Les amplitudes des deux courbes diffèrent et les écarts de concentrations sont de $75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ in situ contre près de $120 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le modèle.

Pour le formaldéhyde, l'hexaldéhyde et l'alpha-pinène, le modèle défini permet de retrouver les concentrations réellement mesurées de façon très satisfaisante. Pour le styrène, la corrélation entre les deux séries est moins évidente.

Une influence de l'humidité spécifique et surtout de la température sur les concentrations de styrène et de formaldéhyde a été observée dans le précédent paragraphe (2.2.3). Ces facteurs n'étant pas pris en compte dans la modèle, ils peuvent expliquer les prévisions moyennes observées pour le styrène. Les variations de concentrations de ce composés semblent en effet suivre les variations de température (Figure IV-33). Malgré l'absence du facteur température dans le modèle, les prévisions des concentrations de formaldéhyde mesurées dans la pièce sont bien retrouvées par le modèle. La prise en compte de la réactivité semble conduire à une prévision relativement acceptable du formaldéhyde. Toutefois, les prévisions de formaldéhyde obtenues lors de la prise en compte du seul facteur température ont conduit à de meilleures prévisions (Figure IV-27).

3.4. Conclusion

Le modèle défini permet une bonne simulation des concentrations intérieures d'ozone et des oxydes d'azote. Les abattements, plus ou moins importants selon le polluant considéré, observés in situ sont bien retrouvés par le modèle. Les performances du modèle mis au point sont donc très satisfaisantes.

Les prévisions concernant NO_2 sont cohérentes, tout comme celles de NO , avec toutefois une surestimation probablement liée au dépôt du composé sur les surfaces. La prise en compte des réactions de NO_2 en phase hétérogène pourraient donc améliorer les prévisions de concentrations pour ce composé.

Une très bonne prévision du comportement de l'ozone est apparue. Le module de puits hétérogène de l'ozone dans la pièce est issu des données obtenues en banc d'exposition contrôlée à l'ozone, dans des conditions contrôlées. Le bon accord obtenu entre les mesures d'ozone et les concentrations simulées suggère donc que la méthode expérimentale de mesure de la vitesse de dépôt de l'ozone sur les matériaux, mise au point dans le cadre de ce travail, a produit des résultats pertinents. La contribution des réactions en phase homogène dans la disparition d'ozone apparaît comme relativement limitée lors des simulations, tout comme lors de l'étude expérimentale (Chapitre III).

Le modèle simple mis au point n'intègre pas l'influence respective de la température et de l'humidité relative sur les émissions des matériaux. Or, l'impact de ces deux paramètres sur les concentrations de COV et d'aldéhydes mesurées dans la pièce d'étude de MARIA, a été montré précédemment.

Une étape ultérieure dans la définition du modèle serait donc la prise en compte dans le modèle du puits hétérogène de NO_2 lié aux matériaux présents, ainsi que des facteurs température et humidité, ce qui devrait aboutir à une amélioration significative des prévisions des concentrations de COV et d'aldéhydes.

Conclusion générale

Lors de ce travail, l'impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur a été étudié grâce à une double approche permettant d'une part, de mieux comprendre les mécanismes réactionnels de disparition de l'ozone au contact des surfaces intérieures et d'identifier les sous-produits et produits de réactions ; et d'autre part, d'étudier le transfert de l'ozone depuis l'extérieur vers l'intérieur et son comportement in situ, notamment en période de pics de pollution photochimique.

Tout d'abord, un banc d'exposition contrôlée à l'ozone a été spécifiquement mis au point. Inspiré des méthodes normalisées de mesures des émissions de COV et d'aldéhydes par les produits de construction et de décoration, ce banc a permis une étude globale et complète des interactions entre l'ozone et les matériaux, par l'évaluation de la disparition d'ozone et l'identification des sous-produits et produits de réaction formés.

Pour les seize matériaux testés, fréquemment rencontrés dans les environnements intérieurs, une disparition d'ozone significative a été observée. Les abattements calculés varient en fonction de la nature du matériau entre 8% pour la peinture glycérophthalique appliquée sur du film polyester, et 89% pour un lambris en pin brut. Entre ces deux extrêmes, sont retrouvés par ordre croissant d'abattement d'ozone les dalles polystyrène de plafond (19% et 23%), le linoléum (23%), le sol PVC (40%), les moquettes (52% à 74%), les papiers peints (69%), les autres lambris en pin brut (69% et 78%), et le carreau de plâtre (72%). A partir de ces abattements, des vitesses apparentes de dépôt de l'ozone sur les matériaux ont été calculées en tenant compte du taux de renouvellement d'air dans la chambre d'essai d'émission et du rapport surface/volume de l'échantillon de matériau. Les vitesses obtenues sont comprises entre 0,003 et 0,158 cm·s⁻¹ selon le matériau considéré, et présentent des valeurs en accord avec la littérature,

Les émissions des matériaux, identifiés à l'aide de prélèvement sur des adsorbants spécifiques (Tenax TA et sur DNPH), sont modifiées en présence d'ozone. Certains composés sont détectés en concentrations inférieures (styrène, pentane, 2-méthylbutane, alcanes C₁₂, alcènes C₁₂, etc.). Au contraire, d'autres espèces identifiées comme sous-produits et produits de réaction impliquant l'ozone, sont retrouvées en concentrations nettement supérieures. Parmi ces produits réactionnels, les aldéhydes constituent la famille chimique la plus représentée, avec notamment le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde, le benzaldéhyde, le tolualdéhyde, le valéraldéhyde, l'hexadéhyde, l'heptanal, l'octanal, le nonanal et de décanal. Des cétones (acétone, gamma-caprolactone) et des acides carboxyliques (acides benzoïque, propanoïque, hexanoïque) ont également été identifiés.

A partir de cette étude globale, trois matériaux ont été sélectionnés, en fonction de leur capacité à éliminer l'ozone et de son impact sur leurs émissions, afin d'évaluer les contributions respectives des réactions en phase hétérogène et en phase homogène dans la disparition d'ozone et de définir les mécanismes impliqués. Cette évaluation constitue une nouvelle étude expérimentale puisque jusqu'à présent, une seule étude avait présenté des résultats d'investigations sur la réactivité en phase homogène de l'ozone et des composés émis par des moquettes [Morrison, 1999]. Lors des différents essais conduits dans le banc d'exposition contrôlée, la prédominance des mécanismes de réaction hétérogène dans la disparition d'ozone est mise en évidence. Des réactions en phase homogène sont observées et la contribution de la réactivité homogène est estimée entre 5 et 20 %. Même pour des matériaux émettant des COV susceptibles de réagir avec l'ozone, la contribution des réactions d'ozonolyse est été relativement limitée. Il est fort probable que cette réactivité en phase homogène soit négligeable pour de nombreux matériaux.

Le banc d'exposition contrôlée des produits de construction à l'ozone mis au point dans le cadre de cette étude s'avère donc être un outil pertinent pour l'étude des mécanismes réactionnels de disparition de l'ozone au contact des surfaces intérieures et pour la caractérisation des sous-produits et produits réactionnels formés. L'utilisation de ce banc pourrait être étendue à la caractérisation :

- des interactions entre l'ozone et d'autres produits de construction et de décoration, mais aussi d'ameublement ;
- des interactions entre l'ozone et des équipements trouvés dans les environnements intérieurs présentant de grandes surfaces spécifiques, comme les surfaces textiles ;
- des interactions entre l'ozone et les produits de consommation courante fréquemment utilisés dans les environnements intérieurs (produits d'entretien, de nettoyage, désodorisants d'intérieur, etc.) ;
- d'autres sous-produits réactionnels issus des réactions entre l'ozone et les différents matériaux ou produits testés et en particulier les particules submicroniques ;
- des interactions entre les surfaces intérieures et d'autres gaz, notamment le NO₂.

L'exemple de la production de particules submicroniques en cas d'exposition à l'ozone d'une huile essentielle destinée à une utilisation en intérieur [Nicolas et al., 2005 – Annexe 11] représente un bon exemple de développement de l'utilisation du banc mis au point pour les produits de construction et de décoration.

L'amélioration des techniques d'identification des sous-produits réactionnels et la mise au point d'un épurateur d'ozone efficace et non perturbant pour les composés prélevés, constituent des perspectives techniques à envisager.

De plus, la mesure des surfaces spécifiques des matériaux permettrait d'affiner la détermination des vitesses de dépôt de l'ozone, notamment pour les matériaux présentant des surfaces spécifiques élevées, nettement plus grandes que leur surface plane d'exposition.

Afin de limiter l'exposition des occupants ou des consommateurs aux produits de réaction impliquant l'ozone, une stratégie consistant à étudier les réactions entre ces différents produits (construction, décoration, ameublement, désodorisants, nettoyage, etc.), et l'ozone pourrait être envisagée [Morrison et al., 2006]. Aujourd'hui, seuls les produits de construction font l'objet d'essais de caractérisation de leurs émissions primaires de COV et de formaldéhyde, notamment dans le cadre de labels [ECA, 2005]. L'intégration d'un essai d'exposition à l'ozone dans ce type de procédure paraît difficile dans la mesure où les matériaux sont exposés à l'ozone après la mise en œuvre dans un environnement, et ces différentes conditions environnementales et de vie des matériaux sont difficilement contrôlables par la fabricant.

Ce travail, comme la plupart des autres études de ce type, s'est axé sur l'étude de matériaux neufs ou mis en œuvre pendant une durée limitée (maximum de quatre mois dans la maison expérimentale MARIA). En ce qui concerne l'ozone, la question de l'impact direct de ce composé sur les matériaux et leur vieillissement se pose également. En effet, en particulier pour les matériaux plastiques, l'exposition à long terme à l'ozone tend à modifier physiquement la surface, et de ce fait, son potentiel d'émissions primaires (hors exposition à l'ozone) et secondaires (en cas d'exposition à l'ozone).

Si l'approche adoptée dans la première partie de ce travail présente plusieurs avantages, en particulier lorsqu'il s'agit de tester de nombreux produits ou bien encore lors d'études de sensibilité à différents paramètres, elle constitue une approche théorique de la réactivité à l'ozone où les matériaux sont testés individuellement et exposés de façon continue à l'ozone.

Dans les environnements intérieurs réels, la situation est bien différente. Tout d'abord, les surfaces intérieures sont extrêmement variées et vont présenter des capacités plus ou moins grandes à éliminer l'ozone. Ensuite, les COV potentiellement susceptibles de subir une ozonolyse sont nombreux du fait de la multiplicité de leurs sources (produits en bois, produits d'entretien, désodorisants d'intérieur, etc.). De plus, les sources d'ozone sont variables en intensité et discontinues : pics journaliers et tendance saisonnière pour l'ozone photochimique, utilisation séquentielle de certains équipements comme des imprimantes laser ou des épurateurs d'air. Enfin, les paramètres environnementaux (température et humidité relative) ne sont pas contrôlés au contraire des mesures en chambre d'essai d'émission. Par conséquent, une compétition entre les différentes réactions susceptibles de se produire tant en phase hétérogène qu'en phase homogène peut donc exister.

C'est pourquoi la seconde partie de ce travail a été consacrée à une étude *in situ* destinée à étudier l'impact de la pollution photochimique sur la qualité de l'air intérieur, en se rapprochant le plus possible de la réalité, tout en conservant la maîtrise de certains paramètres expérimentaux (taux de renouvellement d'air, possibilité de modification réversible des surfaces intérieures). L'étude réalisée durant les étés 2003 et 2004 dans la maison expérimentale MARIA du CSTB constitue l'étude la plus détaillée, tant en terme de transfert de l'ozone qu'en terme d'identification des COV et des aldéhydes dans l'air intérieur. Il s'agit de la première étude portant réellement sur l'impact de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur en période de pics de pollution photochimique.

A l'issue des différentes campagnes, il apparaît que la pollution provenant de l'air extérieur (NO , NO_2 et O_3) est complètement transférée dans la pièce par le système de ventilation. Une fois à l'intérieur, ces composés peuvent réagir en phase hétérogène sur les surfaces et en phase homogène, si leur temps de séjour le permet. Ainsi, des ratios I/E des concentrations des trois polluants inférieurs à 1 ont été mesurés. Le polluant présentant l'abattement le plus important est l'ozone avec près de 80% à 95% d'ozone éliminé à l'intérieur de la pièce. Ces valeurs témoignent de la présence de puits importants d'ozone dans la pièce traduisant une capacité très importante des différentes surfaces intérieures à l'éliminer.

Des sous-produits et produits de réaction impliquant l'ozone ont été retrouvés *in situ*, notamment le formaldéhyde, l'hexaldéhyde, le benzaldéhyde et le nonanal issus des réactions en phase homogène avec d'autres composés présents dans l'air et des réactions en phase hétérogène avec les matériaux, originels et ajoutés, présents dans la pièce. Il apparaît, tout comme lors des essais expérimentaux, que la réactivité en phase hétérogène prédomine sur les réactions en phase gazeuse, bien que des réactions d'ozonolyse de terpènes et notamment d'alpha-pinène aient été observées dans la pièce.

Les variations quotidiennes des concentrations intérieures et extérieures de l'ozone et de certains composés (par exemple, le formaldéhyde et l'hexaldéhyde) observées dans MARIA soulignent à la fois le rôle de la réactivité chimique et le rôle des paramètres environnementaux (température et humidité relative) sur les émissions de certains matériaux, et donc sur leurs concentrations dans l'air intérieur.

S'il semble difficile d'évaluer précisément l'impact individuel de chaque paramètre, il apparaît néanmoins que la température joue un rôle important en augmentant les émissions des différents matériaux présents, et que les effets de la température, de l'humidité relative et de la réactivité sont convergents.

L'exemple de la série des mesures 'canicule', réalisée en plein cœur de la vague de chaleur du mois d'août 2003, est à ce titre particulièrement frappant : si la température intérieure pouvait être qualifiée d'extrême durant cette période, la qualité de l'air intérieur était également extrêmement mauvaise.

Aussi, lorsque la question de l'impact de la pollution atmosphérique se pose en terme de surmortalité, la prise en compte de la concentration d'ozone dans l'air ambiant (et celle des PM_{10}) en tant qu'indicateur de la pollution photochimique se justifie. Néanmoins, les personnes, d'ailleurs encouragées à rester à l'intérieur, seront réellement exposées dans les environnements intérieurs à des concentrations d'ozone près de dix fois plus faibles et à des concentrations de nombreux polluants spécifiques de l'air intérieur très nettement supérieures à celles rencontrées hors épisode climatique extrême.

La maison expérimentale MARIA du CSTB est ainsi un outil d'étude unique qui pourrait être utilisé à l'avenir pour tester en conditions proches de la réalité :

- l'apparition d'autres sous-produits et produits réactions, notamment les particules ultrafines ;
- l'impact de l'ozone sur d'autres sources de terpènes fréquemment utilisés dans les environnements intérieurs (désodorisants, produits d'entretien, etc.) ;
- l'efficacité de systèmes de ventilation pour éliminer l'ozone.

Durant ce travail, une première approche de la modélisation a également été effectuée. Un modèle simple de prédiction des concentrations d'oxydes d'azote et d'ozone dans les environnements intérieurs a été mis au point.

Les prévisions sont réalisées d'après les concentrations extérieures des polluants et intègrent la réactivité en phase homogène et en phase hétérogène. Le comportement des trois polluants dans la pièce est bien reproduit par le modèle. Pour NO , les données simulées et réelles sont quasiment identiques tandis que pour NO_2 , une surestimation par le modèle apparaît et témoigne d'un puits manquant dans le code, probablement lié au dépôt du composé sur les surfaces intérieures. En effet, le temps de demi-vie de NO_2 dans la pièce est supérieur à celui de NO et des réactions hétérogènes entre NO_2 et les surfaces peuvent donc se produire. Les prévisions des concentrations intérieures d'ozone sont très satisfaisantes. En dehors de la réaction avec NO , la réactivité de l'ozone dans la pièce est définie en fonction des observations en banc d'exposition contrôlée. La concordance des données simulées et réelles soutient donc la pertinence des mesures de vitesses de dépôt déterminées expérimentalement.

Compte tenu de ces éléments et des observations effectuées lors des campagnes des mesures, le modèle défini dans le cadre de ce travail peut être amélioré :

- par la prise en compte du dépôt de NO_2 sur les surfaces des matériaux, qui d'ailleurs pourrait être déterminé en banc d'exposition contrôlée ;
- par la prise en compte des paramètres de température et d'humidité relative, influençant les émissions intérieures de certains composés comme le formaldéhyde ;
- par une meilleure paramétrisation des émissions primaires et secondaires des matériaux.

Ce travail, et l'ensemble des travaux de recherche menés actuellement dans le domaine de la réactivité chimique dans les environnements intérieurs, montre que de nombreux produits de construction et de décoration, mais également des produits de consommation courante, sont susceptibles de réagir avec l'ozone, entraînant l'apparition de sous-produits et produits de réaction, en particulier les aldéhydes et les particules submicroniques, ayant vraisemblablement un impact aggravant sur la santé.

Si la plupart des études sont consacrées à l'identification des sous-produits et produits réactionnels, une quantification précise du véritable impact sanitaire de ces composés par une approche de type évaluation des risques sanitaires nécessiterait de nombreuses informations. En effet, outre les données sur la dangerosité intrinsèque des sous-produits identifiés (toxicologie), il serait nécessaire de disposer d'informations sur la fréquences des épisodes de pollution à l'ozone (et sur leur évolution prévisible en fonction de l'évolution des précurseurs atmosphériques de l'ozone et de l'évolution climatique) et sur la capacité de pénétration de l'ozone dans les différents bâtiments (conditions de ventilation, perméabilité), ainsi que sur les autres sources intérieures d'ozone. De plus, l'évaluation systématique de la réactivité à l'ozone des différents matériaux et produits semble difficilement envisageable. Aussi, afin d'éviter, dans les environnements intérieurs, l'exposition à l'ozone et à ses sous-produits et produits de réaction, l'élimination de l'ozone dans ces environnements semble la solution envisagée la plus réaliste [Weschler, 2006 ; Morrison et al., 2006 ; Nicolas et al., 2006].

Pour ce faire, il serait donc nécessaire de tester des systèmes de ventilation « intelligents », ayant une capacité à éliminer l'ozone de façon durable, sans créer des sous-produits ou produits réactionnels. Outre les performances des systèmes neufs, leur pérennité et les conditions de maintenance seront à prendre en compte pour éviter les problèmes rencontrés sur les systèmes de ventilation simples avec filtres qui eux aussi sont susceptibles de dégrader la qualité de l'air intérieur en présence d'ozone, notamment lorsqu'ils sont encrassés [Hytinen, 2003 ; 2006].

Références bibliographiques

Académie des Sciences (1869)

Chapitre IV. Notice sur les progrès de la météorologie.

Mémoires : 75-78. Disponible sur <http://www.gallica.bnf.fr>

AFNOR (1983)

Qualité de l'air. Atmosphères ambiantes. Dosage des oxydes d'azote par chimiluminescence.

AFNOR, NF ISO : NF X 43-018.

AFNOR (1986)

Qualité de l'air. Atmosphères ambiantes. Dosage de l'ozone dans l'air. Méthode photométrique dans l'ultraviolet.

AFNOR, NF ISO 13964 : NF X 43-024.

AFNOR (2002)

Air intérieur : dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés. Partie 3 : Méthode par échantillonnage actif.

AFNOR, NF ISO 16000-3 : NF X 43-404-3.

AFNOR (2006a)

Air intérieur. Partie 9 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement - Méthode de la chambre d'essais d'émission.

AFNOR, NF EN ISO 16000-9 : X43-404-9.

AFNOR (2006b)

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

AFNOR, NF EN ISO 16000-10 : X43-404-10.

AFNOR (2006c)

Air intérieur. Partie 11 : dosage de l'émission de composés organiques volatils de produits de construction et d'objets d'équipement - Echantillonnage, conservation des échantillons et préparation d'échantillons pour essai.

AFNOR, NF EN ISO 16000-11 : X43-404-11.

AIRPARIF

<http://www.airparif.asso.fr>

Akoua J.J. (2004)

Appréciation de l'efficacité de la ventilation pour l'étude de la qualité de l'air intérieur.

Thèse de doctorat de l'Université de La Rochelle, : .

Allard F., Blondeau P., Haghighat F. (1996)

Prediction and assessment of indoor air quality.

Proceedings of the 7th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Nagoya, Japan), vol. 2 : 815-820.

Allen R.J., Wadden R.A., Ross E.D. (1978)

Characterization of potential indoor sources of ozone.

American Industrial Hygiene Association Journal, 39 : 466-471.

Anderson H.R., Spix C., Medina S. (1997)

Air pollution and daily admissions for chronic obstructive pulmonary disease in 6 european cities: results from the APHEA project.

European Respiratory, 10 : 1064-1071.

Andersson K., Andersson B., Nilsson C.A., Sandstrom M. (1996)

Naturfarger: Indentifiering av de flyktiga amnen som avges nar aggoljetempera torkar [en Suédois].

Umea, Sweden., Arbetslivsrapport 17.

Aoki T., Tanabe S., Funaki R., Tanaka H., Nakagawa T., Kihara I. (2005)

Generation of sub-micron particles and secondary emissions from building materials by ozone reactions,

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 2 : 1552-1556.

APPA (Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique) (2003)

Les Sentinelles de l'Air. Rapport préliminaire. 1ère phase : hiver 200-2001 et été 2001. Description des modes opératoires. Résultats de la campagne initiale avant travaux.

APPA - La tronche, Comité régional Dauvoisin – Savoie.

Arnst R.R., Tejada S.B. (1989)

2,4 dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for the determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference.

Environmental Science and Technology, 23 : 1428-1430.

Aschmann S.M., Arey J., Atkinson R. (2002)

OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes.

Atmospheric Environment, 36 : 4347-4355.

ASHRAE 'American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers' (1981)

Ventilation for acceptable indoor air quality.

ASHRAE, Standard 62-1981.

ASHRAE 'American Society of Heating, Refrigerating, and Air Conditioning Engineers' (1989)

Ventilation for acceptable indoor air quality.

ASHRAE, Standard 62-1989R.

Atkinson R. (1997)

Gas-phase tropospheric chemistry of volatile organic compound: 1. Alkanes and Alkenes.

Journal of Physical and Chemical Reference Data, 26 : 215-290.

Atkinson R., Arey J. (2003)

Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review.

Atmospheric Environment, 37 : 197-219.

Atkinson R., Aschman S. (1993)

Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions.

Environmental Science and Technology, 27(7) : 1357-1363.

Atkinson R., Aschmann S.M., Arey J., Shorees B. (1992)

Formation of OH radicals in the gas phase reactions of O₃ with a series of terpenes,

Journal of Geophysical Research, 97 : 6065-6073.

Atkinson R., Hasegawa D., Aschmann S.M. (1990)

Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with a series of monoterpenes and related compounds at 296 ± 2 °K.

International Journal of Chemical Kinetics, 22 : 871-887.

Atkinson R., Tuazon E.C., Aschmann S.M. (1995)

Products of the gas-phase reactions of O₃ with alkenes.

Environmental Science and Technology, 29 : 1860-1866.

Avol E.L., Navidi W.C., Colome S.D. (1998)

Modeling ozone levels in and around Southern California homes.

Environmental Science and Technology, 32 : 463-468.

Axley. J.W., Hartzell A.L., Peavey J.B. (1994)

Transport of reactive gas-phase outdoor air pollutants indoors.

Indoor Environment, vol. 3 : 266-273.

Baez A., Padillah H., Garcia R., Torres M., Rosas I., Belmont R. (2003)

Carbonyl levels in indoor and outdoor air in Mexico City and Xalap, Mexico.

Science of the Total Environment, 302 : 211-226.

Barguil S., Le Moullec Y., Person A., Laurent A.M., Festy B. (1990)

Chemical characterisation of indoor air quality in Parisian homes.

Aerobiologia, 6 : 28-31.

Bekö G., Halas O., Clausen G., Weschler C.J. (2006)

Initial studies of oxidation processes on filter surfaces and their impact on perceived air quality.

Indoor Air, 16(1) : 56-64.

Bell M.L., Dominici F., Samet J.M. (2005)

A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the national morbidity, mortality, and air pollution study,

Epidemiology, 16(4) : 436-445.

Berk J.V., Young Y.A., Brown S.R., Holowell C.D. (1981)

Impact of energy-conserving retrofits on indoor air quality in residential housing.

74th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Philadelphia.

Blondeau P., Allard F., Tiffonnet A.L. (2000)

Etude du rôle des parois dans la gestion de la qualité de l'air intérieur.

LEPTAB-Université de La Rochelle, Rapport final convention n° A97-19.

Blondeau P., Iordache V., Poupard O., Genin D., Allard F. (2004)

Relationship between outdoor and indoor air quality in eight French schools.

Indoor Air, vol. 15 (1) : 2-12.

Blondeau P., Poupard O., Iordache V., Allard F., Ghiaus C., Genin D., Burlot M., Caini F. (2002)

Etude de l'impact de la pollution atmosphérique sur l'exposition des enfants en milieu scolaire. Recherche de moyens de prédiction et de protection.

Programme PRIMEQUAL, Convention n°99.04.054 : 155.

Bowser D., Fugler D. (2002)

Indoor ozone and electronic air cleaners.

Proceedings of the 9th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Monterey, California), vol. 2 : 670-675.

Brown S.K. (1999)

Occurrence of Volatile Organic Compounds in Indoor Air.

Organic Indoor Air Pollutants, Occurrence, Measurements, Evaluation (Salthammer T.), WILEY-VCH : 171-184.

Brown S.K., Sim M.R., Abramson M.J., Gray C.N. (1994)

Concentrations of VOC in indoor air - A review.

Indoor Air, 4 : 123-134.

Burnett R.T., Smith-Doiron M., Stieb D. (2001)

Association between ozone and hospitalisation for acute respiratory diseases in children less than 2 years of age.

American Journal of Epidemiology, 153 : 444-452.

Cano-Ruiz J.A., Kong D., Balas R.B., Nazaroff W.W. (1993)

Removal of reactive gases at indoor surfaces : combining mass transport and surface kinetics.

Atmospheric Environment, 13 : 2039-2050.

Cassadou S., Chardon B., D'helf M., Declercq C., Eilstein D., Fabre P., Filleul L., Jusot J.F., Lefranc A., Le Tertre A., Medina S., Pacsal L., Prouvost H., Ledrans M. (2004)

Vague de chaleur de l'été 2003 : relations entre température, pollution atmosphérique et mortalité dans neuf villes françaises.

INVS 'Institut de Veille Sanitaire'. Disponible sur <http://www.invs.fr>

CE 'Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne' (2002)

Directive du Parlement Européen et du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Journal Officiel des Communautés Européennes, 2002/3/CE : 14-30.

CEC 'Commission of the European Communities' (2001)

Guideline for the characterization of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers.

Luxembourg 'Office for Official Publications of the European Community', COST Project 613 : Report n° 8.

CEE 'Conseil des Communautés Européennes' (1989)

Directive 89/106/CEE du Conseil du 21 décembre 1988 relative au rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres concernant les produits de construction.

Journal Officiel de la République Française, L 040 : 12-26.

Chang J.C.S., Guo Z. (1998)

Emissions of odorous aldehydes from alkyd paint.

Atmospheric Environment, 32 : 3581-3586.

Chao C.J., Wu .P.C., Chang H.Y., Su H.J. (2005)

The effects of evaporating essential oils on indoor air quality.

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 2 : 2309-2313.

Chao C.Y.H. (2001)

Comparison between indoor and outdoor air contaminant levels in residential buildings from passive sampler study.

Building and Environment, 36 : 999-1007.

Clarisse B., Laurent A.M., Seta N., Le Moullec Y., El Hasnaoui A., Momas I. (2003)

Indoor aldehydes: measurements of contamination levels and identification of their determinants in Paris dwellings.
Environmental Research, 92 : 245-253.

Clausen P.A., Wolkoff P. (1997)

Degradation products of Tenax TA formed during sampling and thermal desorption analysis : indicators of reactive species indoors.

Atmospheric Environment, 31 : 715-725.

Clausen P.A., Knudsen H.N., Larsen K., Kofoed-Sorensen V., Wolkoff P., Wilkins C.K. (2005)

Use of gas chromatography olfactometry (GC-O) to detect unknown emissions from building products containing linseed oil.

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 2 : 2043-2047.

Clausen P.A., Wilkins C.K., Wolkoff P., Nielsen G.D. (2001)

Chemical and biological evaluation of a reaction mixture of R-(+)-limonene/ozone - Formation of strong airway irritants.

Environment International, 26 : 511-522.

Cocker D.R., Clegg S.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (2001)

The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part 1 : alpha-pinene/ozone system.

Atmospheric Environment, 35 : 6049-6072.

Collins S., Hamley I.W., Mykhaylyk T. (2003)

An atomic force microscopy study of ozone etching of a polystyrene / polyisoprene block copolymer.

Polymer, 44 : 2403-2410.

Curtis A.R. (1979)

An introduction to the facsimile Program.

UK Atomic Energy Authority Harwell AERE-R, 9352.

Davies T.D., Ramer B., Kaspyzok G., Delany A.C. (1984)

Indoor/outdoor ozone concentrations at a contemporary art gallery,

Journal on the Air Pollution Control Association, 34 : 135-137.

De Bellis L., Haghighat F., Zhang Y. (1995)

Review of the effects of environmental parameters on material emissions.

Proceedings of the 2nd international Conference of Indoor Air Quality, Ventilation and Energy Conservation in buildings, vol. 1 : 111-120.

De Bortoli M., Knoeppel H., Pecchio E., Peil A., Rogora L., Schauburg H., Schlitt H., Vissers H. (1986)

Concentrations of selected organic pollutants in indoor and outdoor air in northern Italy.

Environment International, 12 : 343-350.

Delfino R.J., Coate B.D., Zeiger R.S. (1996)

Daily asthma severity in relation to personal ozone exposure and outdoor fungal spores.

American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 154 : 633-641.

Destailats H., Lunden M.M., Singer B.C., Coleman B.K., Hodgson A.T., Weschler C.J. (2006a)

Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone. A bench-scale chamber study.

Environmental Science and Technology, 40(14) : 4421-4428.

Destailats H., Singer B.C., Lee S.K., Gundel L.A. (2006b)

Effect of ozone on nicotine desorption from model surfaces: evidence for heterogeneous chemistry.

Environmental Science and Technology, 40(6) : 1799-1805.

Dingle P., Franklin P. (2002)

Formaldehyde levels and the factors affecting these levels in homes in Perth, western Australia.

Indoor Built Environment, 11 : 111-116.

Doussin J.F. (1998)

Etudes cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation des composés organiques volatils d'importance atmosphérique induits par le radical nitrate en atmosphères simulées.

Thèse de doctorat de l'Université Paris 7.

Druzik J.R., Adams M.S., Tille G., Cass R. (1989)

The measurement and model predictions of indoor ozone concentrations in museums.

Atmospheric Environment, 24a : 1813-1823.

ECA (European Collaborative Action) 'Indoor Air Quality and Its Impact on Man' (1997)

Evaluation of VOC emissions from building products - solid flooring materials. Report n° 18.

Luxembourg 'Office for Official Publications of the European Community', EUR 17334 EN.

ECA (European Collaborative Action) 'Urban air, indoor environment and human exposure' (2005)

Report on Harmonisation of indoor material emissions labelling systems in the EU - Inventory of existing schemes.

European Commission.

Elichegaray C., Colosio J., Bouallala J. (2003)

Premier bilan de la pollution photochimique observée en France au cours de l'été 2003.

ADEME, département air - octobre 2003 : 1-6.

Englund F., Larsen A., Winther-Funch L., Saarela K. Tirkkonen T. (1996)

Emissions of VOC from wooden floors, surface treated with oils and waxes.

Proceedings of the 7th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Nagoya, Japan), vol. 3 : 9-94.

Fan Z., Liyo P., Weschler C.J., Fielder N., Kipen H., Zhang J. (2003)

Ozone initiated reactions with mixtures of volatile organic compounds under simulated indoor conditions.

Environmental Science and Technology, 37 : 1811-1821.

Fan Z.H., Weschler C.J., Han I.K., Zhang J.F. (2005)

Co-formation of hydroperoxides and ultra-fine particles during the reactions of ozone with a complex VOC mixture under simulated indoor conditions.

Atmospheric Environment, 39(28) : 5171-5182.

Fang L., Clausen G., Fanger P.O. (1998)

Impact of temperature and humidity on perception of indoor air quality during immediate and longer whole-body exposures.

Indoor Air, 8 : 276-284.

Feltham E.J., Almond M.J., Marston G., Ly V.P., Wiltshire K.S. (2000)

Reactions of alkenes with ozone in the gas-phase : a matrix-isolation study of secondary ozonides and carbonyl-containing reaction products.

Spectrochimica Acta Part A, 56 : 2605-2616.

Ferrari C.P., Durand-Jolibois R., Carlier P., Jacob V., Roche A., Foster P., Fresnet P. (1999)

Comparison between two carbonyl measurement methods in the atmosphere.

Analisis, 27 : 45-53.

Fick J. (2003)

Chemical reactions in ventilation systems.

PhD. Department of chemistry - Environmental chemistry - Umea University - Sweden, ISBN 91-7305-511-5 : .

Fick J., Pommer L., Andersson B., Nilsson C. (2002)

A study of the gas-phase ozonolysis of terpenes: the impact of radicals formed during the reaction.

Atmospheric Environment, 36 : 3299-3308.

Fick J., Pommer L., Nilsson C., Andersson B. (2003)

Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products in the ozonolysis of alpha-pinene.

Atmospheric Environment, 37 : 4087-4096.

Fiedler N., Laumbach R., Kelly-McNeil K., Liyo P., Fan Z.H., Zhang J., Ottenweller J., Ohman-Strickland P., Kipen H. (2005)

Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidations products, and stress.

Environmental Health Perspectives, 113(11) : 1542-1548.

Filleul L., Cassadou S., Médina S., Fabres P., Lefranc A., Eilstein D., Le Tertre A., Pascal L., Chardon B., Blanchard M., Declercq C., Jusot J.F., Prouvost H., Ledrans M. (2006)

The relation between temperature, ozone, and mortality in nine french cities during the heat wave of 2003.

Environmental Health Perspectives, 114(9) : 1344-1347.

Finlaysson-Pitts B.J., Pitts J.N. (2000)

Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments, applications.

Academic Press.

Fischer P.H., Brunekreef B., Lebrete E. (2004)

Air pollution related death during the 2003 heat wave in the Netherlands.

Atmospheric Environment, 38 : 1083-1085.

Fortmann R., Roache N., Chang J.C.S., Guo Z. (1998)

Characterization of emissions of volatile organic compounds from interior alkyd paint.
Journal of the Air and Waste Management Association, 48 : 931-940.

Frampton M.W., Pryor W.A., Cueto R., Cox C., Morrow P.E., Utell M.J. (1999a)

Aldehydes (nonanal and hexanal) in rat and human bronchoalveolar lavage fluid after ozone exposure.
Health Effects Institute, Research report n° 10 : 1-21.

Frampton M.W., Pryor W.A., Cueto R., Cox C., Morrow P.E., Utell M.J. (1999b)

Ozone exposure increases aldehydes in epithelial lining fluid in human lung.
American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 159 : 1134-1137.

Fruekilde P., Hjorth P., Jensen N.R., Kotzias D., Larsen B. (1998)

Ozonolysis at vegetation surfaces: a source of acetone, 4-oxopentanal, 6-methyl-5-hepten-2-one, and geranyl acetone in the troposphere.
Atmospheric Environment, 32(11) : 1893-1902.

Fung K., Grosjean D. (1981)

Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography.
Analytical Chemistry, 53 : 166-171.

Gauvin S. (2001)

Pollution atmosphérique d'origine automobile et développement de la maladie asthmatique de l'enfant : une étude épidémiologique dans 5 villes françaises - Etude VESTA.
Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fournier - Grenoble.

Geiger J., Korte E.H., Schrader W. (2001)

Development of a simple gradient LC-IR interface for the detection of terpenoids from alpha-pinene/ozone reaction.
Journal of Chromatography, 922 : 99-110.

Gent J.F., Triche E.W., Holford T.R., Belanger K., Bracken M.B., Beckett W.S., Leaderer B.P. (2003)

Association of low-level ozone and fine particles with respiratory symptoms in children with asthma.
JAMA, 290 : 1859-1867.

Gerber M., Bernard N., Astre C., Saintot M., Goulevitch R. (1995)

Mesures de l'exposition individuelle et recherche de marqueurs biologiques de la pollution par NO₂ et O₃.
Programme Primequal. Rapport d'activité 1995-1996, n°9593019.

GerES I (1986)

German Environmental Survey 1985-1986.
Disponible sur <http://www.umweltbundesamt.de>

GerES Iib (1992)

German Environmental Survey (East-Germany) 1991-1992.
Disponible sur <http://www.umweltbundesamt.de>

GerES IV (2006)

German Environmental Survey for children (2003-2006)
Disponible sur <http://www.umweltbundesamt.de>

Glasius M., Lahaniati M., Calogirou A., Bella D.D., Jensen N.R., Hjorth J., Kotzias D., Larsen B.R. (2000)

Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone
Environmental Science and Technology, 34 : 1001-1010.

Grøntoft T. (2002)

Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of time-dependent deposition.
Atmospheric Environment, 36 : 5661-5670.

Grøntoft T., Raychaudhuri M.R. (2004)

Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces.
Atmospheric Environment, 38 : 533-544.

Grosjean D., Williams E.L., Grosjean E., Andino J.M., Seinfeld J.H. (1993)

Atmospheric oxidation of biogenic hydrocarbons: reaction of ozone with beta-pinene, d-limonene, and transcarophyllene.
Environmental Science and Technology, 27 : 2754-2758.

Grosjean D., Williams E.L., Seinfeld J.H. (1992)

Atmospheric oxidation of selected terpenes and related carbonyls: gas-phase carbonyl products.

Environmental Science and Technology, 26 : 1526-1533.

Grosjean E., Grosjean D. (1996)

Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes.

Atmospheric Environment, 24 : 4107-4113.

Gryparis A., Forsberg B., Katsouyanni K., Analitis A., Touloumi G., Schwartz J. (2004)

Acute effects of ozone on mortality from the "Air Pollution and Health: A European Approach" project,

American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 170 (10) : 1080-1087.

Gunnarsen L., Nielsen P.A., Wolkoff P. (1994)

Design and characterization of the CLIMPAQ, chamber for laboratory investigations of materials, pollution and air quality.

Indoor Air, 4 : 56-62.

Gunstone F.D., Harwood J.L., Padley F.B. (1994)

The Lipid Handbook. 2nd edition.

Chapman and Hall, : 1273.

Haghighat F., De Bellis L. (1998)

Material emission rates: literature review, and the impact of indoor air temperature and relative humidity.

Building and Environment, 33 : 261-277.

Hansen T., Andersen B. (1986)

Ozone and other air pollutants from photocopying machine.

American Industrial Hygiene Association Journal, 47 : 659-665.

Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T., Akimoto H. (1989)

Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: Yields of gaseous and particulate products.

Journal of Geophysical Research, 94 : 13013-13024.

Hayes S.R. (1989)

Estimating the effect of being indoors on total exposure to outdoor air pollution.

Journal of Air and Waste Management Association, 39 : 1453-1461.

Helmig D. (1997)

Ozone removal techniques in the sampling of atmospheric volatile organic compounds trace gases.

Atmospheric Environment, 21 : 3635-3651.

Higgins I., D'Arcy J., Gibbons D. (1990)

Effect of exposure to ambient ozone on ventilatory lung function in children.

American Review of Respiratory Disease, 141 : 1136-1146.

Hodgson A.T., Rudd A.F., Beal D., Chandra S. (2000)

Volatile organic compounds concentrations and emission rates in new manufactured and site-built houses.

Indoor Air, 10(3) : 178-192.

Hodgson A.T., Wooley J.D., Daisey J.M. (1993)

Emissions of volatile organic-compounds from new carpets measured in a largescale environmental chamber.

Journal of Air and Waste Management Association, 43(3) : 316-324.

Hodgson M., Levin H., Wolkoff P. (1994)

Volatile organic compound and indoor air.

Journal of Allergy and clinical immunology, Vol. 94 : 296-303.

Hubbard H.F., Coleman B.K., Sarwar G., Corsi R.L. (2005)

Effects of an ozone-generating air purifier on indoor secondary particulates in three residential dwellings.

Indoor Air, 15 : 432-444.

Hyttinen M., Pasanen P., Kalliokoski P. (2006)

Removal of ozone on clean, dusty and sooty supply air filters.

Atmospheric Environment, 40 : 315-325.

Hyttinen M., Pasanen P., Salo J., Björkroth M., Vartiainen M., Kalliokoski P. (2003)

Reactions of ozone on ventilation filters.

Indoor Built Environment, 12 : 151-158.

INERIS (2004)

Exposition par inhalation au formaldéhyde dans l'air. Sources, mesures et concentrations.

Rapport d'étude, DRC-04-56770-AIRE-n°1057-Izd : 31.

INRS (2004)

Alcool benzylique.

Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuses (INRS), 170 : 1-4.

Ito K., De Leon S.F., Lippman M. (2005)

Associations between ozone and daily mortality: analysis and meta-analysis.

Epidemiology, 16(4) : 446-457.

Iwashita G. (2005)

Basic study on the chemical reaction between ozone and sesquiterpenes emitted from cedarwood.

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 4 : 3010–3014.

Jensen L.K., Larsen A., Molhave L., Hansen M.G., Knudsen B. (2001)

Health evaluation of VOC emissions from wood and wood-based materials.

Archives of Environmental Health, 56 (5) : 419-432.

Jurvelin J., Vartiainen M., Jantunen M (2001)

Personal exposure levels and microenvironmental concentrations of formaldehyde and acetaldehyde in the Helsinki metropolitan area.

Journal of Air and Waste Management Association, 51 : 17-24.

Kagi N., Fujii S., Tamura H., Nitta J. (2005)

Secondary emission from floors by ozone and UV

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 2 : 1991-1995.

Kahan T.F., Kwamena N.O.A., Donaldson D.J. (2006)

Heterogeneous ozonation kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons on organic films.

Atmospheric Environment, 40(19) : 3448-3459.

Kalberg A.T., Magnusson K., Nilsson U. (1992)

Air oxidation of d-limonene (the citrus solvent) creates potent allergens.

Contact Dermatitis, 26 : 332-340.

Kalberg A.T., Shao L.P., Nilsson U., Gafvert E., Nilsson J.L.G. (1994)

Hydroperoxides in oxidized d-limonene identified as potent contact allergens.

Dermatological Research, 286 : 97-103.

Karamalegos A., Simon H., Zhao P., Morrison G., Siegel J., Corsi R.L. (2005)

Personal reactive clouds: introducing the concept of near head chemistry.

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 2 : 2356–2360.

Kinney P.L., Ozkaynak H. (1991)

Associations of daily mortality and air pollution in Los Angeles County.

Environmental Research, 54 : 99-120.

Kinney P.L., Ware J., Spengler J. (1989)

Short-term pulmonary function change in association with ozone levels.

American Review of Respiratory Disease, 139 : 56-61.

Kirchner S., Baillot O., Collignan B., Flori J.P., Garret O., Laurent A.M., Le Moullec Y., O'Kelly P., Ramalho O., Sauvaget M., Villenave J.G., Vedel C. (2001)

Eude expérimentale des conditions de transfert de la pollution atmosphérique d'origine locale à l'intérieur des bâtiments d'habitation.

ADEME - CSTB - LHVP, convention n°98-054-051.

Kirchner S., Laurent A.M., Collignan B., Le Moullec Y., Ramalho O., Villenave J.G., Flori J.P. (2002)

Impact of the urban pollution on the indoor environment - Experimental study on a mechanical ventilated dwelling.

Proceedings of the 9th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Monterey, California), vol. 1 : 164-169.

Klawatsch-Carrasco N. (2005)

Etude, en atmosphère simulée, de la réactivité de trois composés biotiques d'impact atmosphérique majeur : l'isoprène, le MBO et le sabinène.

Thèse de doctorat de l'Université Paris 7, : .

Kleindienst T.E., Corse E.W., Blanchard F.T. (1998)

Evaluation of the performance of DNPH-coated gel and C18 cartridges in the measurement of formaldehyde in the presence and absence of ozone.

Environmental Science and Technology, 32 : 124-130.

Klenø J.G., Clausen P.A., Weschler C.J., Wolkoff P. (2001)

Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell.

Environmental Science and Technology, 35 : 2548-2553.

Klenø J.G., Wolkoff P. (2004)

Changes in eye blink frequency as a measure of trigeminal stimulation by exposure to limonene oxidation products, isoprene oxidation products and nitrate radicals.

International Archives of Occupational and Environmental Health, 77 : 235-243.

Klenø J.G., Wolkoff P., Clausen P.A., Wilkins C.K., Pedersen T. (2002)

Degradation of the adsorbent Tenax TA by nitrogen oxides, ozone, hydrogen peroxides, OH radical, and limonene oxidation products.

Environmental Science and Technology, 36 : 4121-4126.

Klenø-Nøjgaard J.G., Christensen K.B., Wolkoff P. (2005)

The effect on human eye blink frequency of exposure to limonene oxidation products and methacrolein.

Toxicology Letters, 156(2) : 541-251.

Knudsen H.N., Nielsen P.A., Clausen P.A., Wilkins C.K., Wolkoff P. (2000)

Sensory evaluation of the impact of ozone on emissions from building materials.

Proceedings of the 6th International Conference of Healthy Buildings (Espoo, Finland), vol. 4 : 217-222.

Kousa A., Monn C., Rotko T., Alm S., Oglesby L., Jantunen M. J. (2001)

Personal exposures to NO₂ in the EXPOLIS-study : relation to residential indoor, outdoor and workplace concentrations in Basel, Helsinki and Prague.

Atmospheric Environment, 35 : 3405-3412.

Kraenzmer M. (1999)

Modeling and continuous monitoring of indoor air pollutants for identification of sources and sinks.

Environment International, 25 : 541-551.

Krzyzanowsky M., Quackenboss J.J., Lebowitz M.D. (1990)

Chronic respiratory effects of indoor formaldehyde exposure.

Environmental Research, 52 : 117-125.

Kuwata K., Uebori M., Yamasaki Y. (1979)

Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography.

Journal of Chromatographic Science, 17 : 264-268.

Lai H.K., Kendall M., Ferrier H., Lindup I., Alm S., Hänninen O., Jantunen M., Mathys P., Colville R., Ashmore M.R., Cullinan P., Nieuwenhuijsen M.J. (2004)

Personal exposures and microenvironment concentrations of PM_{2.5}, VOC, NO₂ and CO in Oxford UK.

Atmospheric Environment, 38 : 6399-6410.

Larsen B. R., Lahaniati M., Calogirou A., Kotzias D. (1998)

Atmospheric oxidation products of terpenes - a new nomenclature.

Chemosphere, 37 : 1207-1220.

Laumbach R.J., Fiedler N., Gardner C.R., Laskin D.L., Fan Z.H., Zhang J., Weschler C.J., Lioy P.J., Devlin R.B., Ohman-Strickland P., Kelly-McNeil K., Kipen H.M. (2005)

Nasal effects of a mixture of volatile organic compounds and their ozone oxidation products.

Journal of Occupational and Environmental Medicine, 47(11) : 1182-1189.

Lebowitz M.D., Corman G., O'Rourke M.K., Holberg C.J. (1984)

Indoor-outdoor air pollution, allergen and meteorological monitoring in an arid south-west area,

Journal on the Air Pollution Control Association, 34 : 1035-1038.

- Lee K., Parkhurst W.J., Xue J.P., Özkaynak A.H., Neuberg D., Spengler J.D. (2004)**
Outdoor/indoor/personal ozone exposures of children in Nashville, Tennessee.
Journal of Air and Waste Management Association, 54(3) : 352-359.
- Lee K., Vallarino J., Dumyah T., Özkaynak H., Spengler J.D. (1999)**
Ozone decay rates in residences.
Journal of the Air and Waste Management Association, 49 : 1238-1244.
- Lee S.C., Lam S., Fai H.K. (2001)**
Characterization of VOCs, ozone, and PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber.
Building and Environment, 36 : 837-842.
- Leikauf G.D. (2002)**
Hazardous air pollutants and asthma.
Environmental Health Perspectives, 110 : 505-526.
- Leikauf G.D., Zhao Q., Zhou S., Santrock J. (1993)**
Ozonolysis products of membrane fatty acids activate eicosanoid metabolism in human airway epithelial cells.
American Journal of Respiratory Cell and Molecular Biology, 9 : 594-602.
- Leikauf G.D., Zhao Q., Zhou S., Santrock J. (1995)**
Activation of eicosanoid metabolism in human airway epithelial cells by ozonolysis products of membrane fatty acids.
Health Effects Institute, Research report n°71.
- Leovic K., Sheldon L., Whitaker D., Hetes, Calgani, Baskir (1996)**
Measurement of indoor air emissions from dry-process photocopy machines.
Journal of the Air and Waste Management Association, 46 : 821-829.
- Leovic K., Whitaker D., Northeim C., Sheldon L. (1998)**
Evaluation of a test method for measuring indoor air emissions from dry-process photocopiers.
Journal of the Air and Waste Management Association, 48 : 915-923.
- Levy J.I., Chemerynski S.M., Sarnat J.A. (2005)**
Ozone exposure and mortality: an empiric bayes metaregression analysis,
Epidemiology, 16(4) : 458-468.
- Lide D.R. (1998)**
Handbook of chemistry and physics. 79th edition.
CRC Press.
- Liu D.L., Nazaroff W.W. (2001)**
Modeling pollutant penetration across building envelopes.
Atmospheric Environment, 35 : 4451-4462.
- Liu X., Mason M., Krebs K., Sparks L. (2004)**
Full-scale chamber investigation and simulation of air freshener emissions in the presence of ozone.
Environmental Science and Technology, 38 : 2802-2812.
- Long M.C., Suh H.H., Koutrakis P. (2000)**
Characterization of indoor particle sources using continuous mass and size monitors.
Journal of the Air and Waste Management Association, 50 : 1236-1250.
- Mailhot B., Gardette J.L. (1992)**
Polystyrene photooxidation. 1. Identification of the IR-absorbing photoproducts formed at short and long wavelengths.
Macromolecules, 25 : 4119-4126.
- Marchand C., Bulliot B., Le Calvé S., Mirabel P. (2006)**
Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France).
Atmospheric Environment, 40 : 1336-1345.
- Maroni M., Seifer B., Lindvall, T. (1995)**
Indoor Air Quality, A Comprehensive Reference Book. Air Quality Monographs.
Elsevier Amsterdam, vol. 3.
- Mc Donnell W.F., Abbey D.E., Nishino N., Lebowitz M.D. (1999)**
Long term ambient ozone concentration and the incidence of asthma in nonsmoking adults: the AHSMOG study.
Environmental Research, 80 : 110-121.

Meininghaus R., Gonzalze-Flescan N., Cicoella A. (2000)

Etude de l'exposition totale de populations urbaines aux aldéhydes.

Rapport INERIS-LSCQA, DRC_01_20890_ERSA_26 R Me.

Météo France (2003)

Retour sur la canicule.

Dossier du 4 septembre 2003. Disponible sur <http://www.meteofrance.com>

Météo France (2004)

Bilan climatique de l'année 2003.

Dossier du 7 janvier 2004. Disponible sur <http://www.meteofrance.com>

Météo France (2005)

Bilan climatique de l'année 2004.

Dossier du 28 janvier 2005. Disponible sur <http://www.meteofrance.com>

Moriske H.-J., Ebert G., Konieczny L., Menk G., Schöndube M. (1998)

Concentrations and decay rates of ozone in ia in dependence on building and surface materials.

Toxicology Letters, 96.97 : 319-323.

Morrison G.C. (1999)

Ozone-surface interactions : investigations of mechanisms, kinetics, mass transport; and implications for indoor indoor air quality.

PhD Berkeley University, LBNL 45044.

Morrison G.C., Corsi R.L., Destailats H., Nazaroff W.W., Wells J.R. (2006)

Indoor chemistry : materials, ventilation systems, and occupant activities.

Proceedings of the 8th International Conference of Healthy Buildings (Porto), 237-242.

Morrison G.C., Nazaroff W.W. (1999)

Emissions of odorous oxidized compounds from carpet after ozone exposure.

Proceedings of the 8th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Edinburg, Scotland), vol. 4 : 664-669.

Morrison G.C., Nazaroff W.W. (2000)

The rate of ozone uptake on carpets: experimental studies.

Environmental Science and Technology, 34 : 4963-4968.

Morrison G.C., Nazaroff W.W. (2002a)

Ozone interactions with carpets: secondary emissions of aldehydes.

Environmental Science and Technology, 36 : 2185-2192.

Morrison G.C., Nazaroff W.W. (2002b)

The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling.

Atmospheric Environment, 36 : 1749-1756.

Morrison G.C., Nazaroff W.W., Cano-Ruiz J.A., Hodson A.T., Modera M.P. (1998)

Indoor air quality impacts of ventilation ducts : ozone removal and emissions of volatile organic compounds.

Journal of the Air and Waste Management Association, 48 : 941-952.

Moschandreas D.J., Stark J.W.C., McFadden J.E., Morse S.S. (1978)

Indoor air pollution in the residential environment. Volumes I and II, Final report, GEO-MET EF-688, Contract N° 68-02-2294,

U.S. E.P.A. (Environmental Protection Agency), EPA 600/7-78/229a.

Moschandreas D.J., Zabransky J., Pelton D.J. (1981)

Comparison of indoor and outdoor air quality,

Electric Power Research Institute, Report EA-1733.

Mosqueron L., Momas I., Le Moullec Y. (2002)

Personal exposure of Paris office workers to nitrogen dioxide and fine particles

Journal of Occupational and Environmental Medicine, 59 : 550-556.

Mosqueron L. (2001)

Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air intérieur des bâtiments.

OQAI. Disponible sur <http://www.air-interieur.org>

Mosqueron L., Nedellec V. (2004)

Inventaire des données françaises sur la qualité de l'air intérieur des bâtiments : Actualisation des données sur la période 2001-2004.

OQAI. Disponible sur <http://www.air-interieur.org>

Moukhtar S. (2005)

Impact des émissions naturelles sur les épisodes de pollution photochimique. Application à la région du fossé rhénan.

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Mueller F.X., Loeb L., Mapes W.H. (1973)

Decomposition rates of ozone in living areas.

Environmental Science and Technology, 7 : 342-346.

Na K., Song C., Cocker III D.R. (2006)

Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water.

Atmospheric Environment, 40 : 1889-1900.

Nazaroff W.W., Cass G.R. (1986)

Mathematical modelling of chemically reactive pollutants in indoor air.

Environmental Science and Technology, 20 : 924-934.

Nazaroff W.W., Gadgil, Weschler C.J. (1993)

Critique of the use of deposition velocity in modeling indoor air quality.

ASTM Special Technical Publication : Modelling of indoor air quality and exposure, ASTM STP 1205 : 81-104.

Nazaroff W.W., Weschler C.J. (2004)

Cleaning products and air fresheners : exposure to primary and secondary air pollutants.

Atmospheric Environment, : 2841-2865.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F., Pibiri M.C., Roulet C.A. (2005)

Potential interactions between ozone and essential oils used indoors.

Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), Abstract n°2.9-65.

Nicolas M., Ramalho O., Maupetit F., Pibiri M.C., Roulet C.A. (2006)

Reactions between ozone and building products: impact on primary and secondary emission.

Accepté pour publication dans Atmospheric Environment, Manuscrit n° 26038.

Niu J., Tung T.C.W., Burnett T.J. (2001)

Ozone emission rate testing and ranking method using environmental chamber.

Atmospheric Environment, 35 : 2143-2151.

OEHHA

www.oehha.ca.gov/air.html

OQAI (2002)

Des résultats de l'étude pilote à la définition de la campagne nationale dans les logements.

Disponible sur <http://www.air-interieur.org>

Park J.S., Ikeda K. (2006)

Variations of formaldehyde and VOC levels during 3 years in new and older homes.

Indoor Air, 16(2) : 129-135.

Parodi S., Vercelli M., Garonne E., Fontana V., Izzoti A (2005)

Ozone air pollution and daily mortality in Genoa, Italy between 1993 and 1996.

Public Health, 119(9) : 844-850.

Paulson S. E., Chung M., Sen A. D., Orzechowska G. (1998)

Measurement of OH radical formation from the reaction of ozone with several biogenic alkenes.

Journal of Geophysical Research, 103 : 25533-25539.

Pitts J.N., Wallington T.J., Biermann H.W., Winer A.M. (1985)

Identification and measurement of nitrous acid in an indoor environment.

Atmospheric Environment, 19 (5) : 763-767.

PNSE (2004)

Plan national Santé Environnement

Disponible sur <http://www.sante.gouv.fr>

- Polidori A., Turpin B., Meng Q.Y., Lee J.H., Weisel C., Morandi M., Colome S, Stock T, Winer A, Zhang J, Kwon J, Alimokhtari S, Shendell D, Jones J, Farrar C, Maberti S. (2006)**
Fine organic particulate matter dominates indoor-generated PM_{2.5} in RIOPA homes.
Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 16(4) : 321-331.
- Pommer L. (2003)**
Oxidation of terpenes in indoor environments.
PhD Umeå Univeristy
- Pope C.A. 3rd, Burnett R.T., Thun M.J. (2002)**
Lund cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution.
JAMA, 287 : 1132-1141.
- Pryor W.A. (1992)**
How far does O₃ penetrate into the pulmonary air/tissue boundary before it reacts?
Free Radical Biology and Medecine, 12 : 83-88.
- Pryor W.A., Squadrito G.L., Frieman M. (1995)**
The cascade mechanism to explain ozone toxicity: the role of lipid ozonation products.
Free Radical Biology and Medecine, 19 : 935-941.
- Ramadour M., Burel C., Lanteaume A., Vervloet D., Charpin D., Brisse F., Dutau H., Charpin D. (2000)**
Prevalence of asthma and rhinitis in relation to long-term exposure to gaseous air pollutants,
Allerhy, 55 : 1163-1169.
- Reiss R., Ryan P.B., Koutrakis P., Tibbetts S.J. (1995a)**
Ozone reactive chemistry on interior latex paint.
Environmental Science and Technology, 29 : 1906-1912.
- Reiss R., Ryan P.B., Tibbetts S.J., Koutrakis P. (1995b)**
Measurement of organics acids, aldehydes and ketones in residential environments and their relation to ozone.
Journal of the Air and Waste Management Association, 45 : 811-822.
- Ribéron J., O'Kelly P. (2002)**
MARIA: an experimental tool at the service of indoor air quality in housing sector.
Proceedings of the 9th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Monterey, California), vol. 3 : 191-195.
- Rickard A.R., Johnson D., McGill C.D., Marston G. (1999)**
OH yields in the gasphase reactions of ozone with alkenes.
Journal of Geophysical Research, 103 : 7656-7664.
- Rockstroh J., Jann O., Wilke O., Noske D., Brödnert D., Schneider U., Horn W. (2003)**
Investigations on VOC, ozone and dust emissions from hardcopy devoces (laser printers, copiers and multifunctionnal devices) in test chambers - develoment of a test method.
Proceedings of the 7th International Conference of Healthy Buildings (Singapore), vol. 1 : 397-403.
- Rohr A.C. (2003)**
Indoor chemistry and health : where are we going?
Proceedings of the 7th International Conference of Healthy Buildings (Singapore), vol. 1 : 301-307.
- Romieu I., Cortez-Lugo M., Colome S., Mercado-Garcia A., Hernadez-Avila M., Geyh A., Ruiz-Velasco S., Palazuelos-Rendon E. (1998)**
Evaluation of indoor ozone concentration and predictors of indoor-outdoor ratio in Mexico city.
Journal of the Air and Waste Management Association, 48 : 327-335.
- Ruidavets J.-B., Cournot M., Cassadou S., Giroux M., Meybeck M., Ferrières J. (2005)**
Ozone air pollution is associated with acute myocardial infaction.
Circulation, 111 : 563-569.
- Saarela K. (1999)**
Emissions from floor coverings.
Organic Indoor Air Pollutants, Occurrence, Measurements, Evaluation (Salthammer T.), Wiley-VCH : 185-202.
- Sabersky R.H., Sinema D.A., Shair F.H. (1973)**
Concentrations, decay rates, and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air.
Environmental Science and Technology, 7 : 347-353.

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 : 75-85.

Salthammer T. (1999)

Indoor air pollution by release of VOCs from wood-based furniture,

Organic Indoor Air Pollutants, Occurrence, Measurements, Evaluation (Salthammer T.), 3.3 : 203-218.

Santé Canada (1999)

Santé Canada informe le public sur les purificateurs d'air conçus expressément pour produire de l'ozone (Osoniseurs).

Disponible sur <http://www.hc-sc.gc.ca>

Sarnat J.A., Brown K.W., Schwartz J., Coull B.A., Koutrakis P. (2005)

Ambient gas concentrations and personal particulate matter exposures: implications for studying the health effects of particles.

Epidemiology, 16(3) : 385-395.

Sarwar G., Corsi R., Allen D., Weschler C.J. (2003)

The significance of secondary organic aerosol formation and growth in building: experimental computational evidence.

Atmospheric Environment, 37 : 1365-1381.

Sarwar G., Olson D.A., Corsi R.L., Weschler C.J. (2004)

Indoor fine particles: the role of terpene emissions from consumer products.

Air & Waste Management Association, 54 : 367-377.

Seifert B., Ullrich D., Nagel R. (1989)

Volatile organic compounds from carpeting.

Proceeding of the 8th World Clean Air Congress (The Hague), vol. 1 : 253-258.

Shair F. (1981)

Relating indoor pollutant concentrations of ozone and sulfur dioxide to those outside: economic reduction of indoor ozone through selective filtration of the make-up air.

ASHRAE Transactions, 87(1) : 116.

Shair F.H., Heitner K.L. (1974)

Theoretical model for relating indoor pollutant concentrations to those outside.

Environmental Science and Technology, 8 : 444-451.

Shaughnessy R.J., McDaniels T.J., Weschler C.J. (2001)

Indoor chemistry: ozone and volatile organic compounds found in tobacco smoke

Environmental Science and Technology, 35(13) : 2758-2764.

Shaughnessy R.J., Weschler C.J., McDaniels T (1999)

Indoor chemistry: ozone and tobacco smoke.

Proceedings of the 8th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Edinburg, Scotland), vol. 2 : 882-887.

Shaver C.L., Cass G.R., Druzik J.R. (1983)

Ozone and the deterioration of works of arts.

Environmental Science and Technology, 17 : 745-752.

Shu Y., Atkinson R. (1994)

Rate constants for the gas-phase reactions of ozone with a series of monoterpenes and OH radical formation from the ozone reactions with sesquiterpenes at 296 ± 2 °K.

International Journal of Chemical Kinetics, 26 : 1193-1205.

Shu Y.H., Kwok E.S.C., Tuazon E.C., Atkinson R., Arey J. (1997)

Products of the gas-phase reactions of linalool with OH radicals, NO₃ radicals, and O₃.

Environmental Science and Technology, 31(3) : 896-904.

Siese M., Becker K. H., Brockmann K. J., Geiger H., Hofzumahaus A., Holland F., Mihelcic D., Wirtz, K. (2001)

Direct measurement of OH radicals from ozonolysis of selected alkenes: A EUPHORE simulation chamber study.

Environmental Science and Technology, 35 : 4660-4667.

Singer B.C., Destailats H., Hodgson A.T., Nazaroff W.W. (2006)

Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids.

Indoor Air, 16(3) : 179-191.

Sirju A.P., Shepson P.B. (1995)

Laboratory and field investigation of the DNPH cartridge technique for the measurement of atmospheric carbonyl compounds.

Environmental Science and Technology, 29 : 384-392.

Sollinger S., Levsen K., Wünsch G. (1994)

Indoor pollution by organic emissions from textile floor coverings; climate chamber studies under static conditions.

Atmospheric Environment, 27B : 2369-2378.

Spaulding R.S., Charles M.J., Tuazon E.C., Lashley M. (2002)

Ion trap mass spectrometry affords advances in the analytical and atmospheric chemistry of the 2-hydroxy-2-methylpropanal, a proposed photooxidation product of 2-methyl-3-buten-2-ol.

American Society for Mass Spectrometry, 13 : 530-542.

Spicer C.W., Coutant R.W., Ward G.F., Joseph D., Gaynor A.J., Billick I.H. (1989)

Rates and mechanisms of NO₂ removal from indoor air by residential materials.

Environment International, 15 : 643-654.

Stedman J.R. (2004)

The predicted number of air pollution related deaths in the UK during the August 2003 heatwave.

Atmospheric Environment, 38 : 1087-1090.

Stock T.H., Kotchmar D.J., Contant C.F., Buffler P.A., Holguin A.H., Gehan B.M. (1985)

The estimation of personal exposures to air pollutants for a community-based study of health effects in asthmatics. Design and results of air monitoring.

Journal of the Air Pollution Control Association, 35(12) : 1266-1273.

Taucher J., Hansel A., Jordan A., Fall R., Futrell J.H., Lindinger W. (1997)

Detection of isoprene in expired air from human subjects using proton-transfer-reaction mass spectrometry.

Rapid Communications in Mass Spectrometry, 11(11) : 1230-1234.

Thompson C.R. (1971)

Measurement of total oxidant levels at Riverside Community Hospital.

Archives of Environmental Health, 22 : 514-515.

Thompson C.R., Hengel E.G., Kats G. (1973)

Outdoor-indoor levels of six air pollutants,

Journal on the Air Pollution Control Association, 23 : 881-886.

Thornberry T., Abatt J.P.D. (2004)

Heterogeneous reaction of ozone with liquid unsaturated fatty acids: detailed kinetics and gas-phase products studies,

Physical Chemistry Chemical Physics, 6(1) : 84-93.

Tichenor B.A. (1992)

Characterizing material sources and sinks : current approaches.

Annals of the New York Academy of Science, 641 : 63-78.

Tiffonnet A.L. (2000)

Contribution à l'analyse de la qualité de l'air intérieur: influence des transports de COV entre les parois et l'ambiance.

Thèse Université de La Rochelle.

Tuazon E.C., Arey J., Atkinson R., Aschmann S.M. (1993)

Gas-phase reactions of 2-vinylpyridine and styrene with OH and NO₃ radicals and O₃.

Environmental Science and Technology, 27 : 1832-1841.

Tung T.C.W., Nui J.L., Burnett J., Hung K. (2005)

Determination of ozone emission from a domestic air cleaner and decay parameters using environmental chamber tests.

Indoor Built Environment, 14 : 29-37.

Uhde E., Borgschulte A., Salthammer T. (1998)

Characterization of the field and flow laboratory emissions cell - FLEC: flow field and air velocities.

Atmospheric Environment, 32 : 773-781.

UVP (2000)

Pen Ray Ozone Generator.

Disponible sur <http://www.uvp.com>

- Vaizoglu S.A., Aycan S., Deveci M.A., Acer T., Bulut B., Bayraktar U.D., Akyollu B., Celik M., Arslan U., Akpınar F., Baris Z., Arslan S., Deniz A., Evci E.D., Güler C. (2003)**
Determining domestic formaldehyde levels in Ankara, Turkey.
Indoor Built Environment, 12 : 329-336.
- Van Der Wal J.F., Hoogeveen A.W., Wouda P. (1997)**
The influence of temperature on the emission of volatile organic compounds from PVC flooring, Carpet, and Paint.
Indoor Air, 7 : 215-221.
- Wainman T., Zhang J., Weschler C.J., Liou P.J. (2000)**
Ozone and limonene in indoor air: a source of submicron particle exposure.
Environmental Health Perspectives, 108(12) : 1136-1145.
- Weschler C.J. (2000)**
Ozone in indoor environment : concentration and chemistry.
Indoor Air, 10 : 269-288.
- Weschler C.J. (2004)**
New directions: ozone-initiated reaction product indoors may be more harmful than ozone itself.
Atmospheric Environment, 38 : 5715-5716.
- Weschler C.J. (2006)**
Ozone's impact on public health: Contribution from indoor exposures to ozone and products of ozone-initiated chemistry.
Environmental Health Perspectives, 114(10) : 1489-1496.
- Weschler C.J., Brauer M., Koutrakis P., (1992a)**
Indoor ozone and nitrogen dioxide : a potential pathway to the generation of nitrate radicals, dinitrogen pentoxide, and nitric acid indoors.
Environmental Science and Technology, 26 : 179-184.
- Weschler C.J., Hodgson A.T., Wooley M. (1992b)**
Indoor chemistry : ozone, volatile organic compounds, and carpets.
Environmental Science and Technology, 26 : 2371-2377.
- Weschler C.J., Shields H.C. (1996)**
Production of the hydroxyl radical in indoor air.
Environmental Science and Technology, 30 : 3250-3258.
- Weschler C.J., Shields H.C. (1997)**
Potential reaction among indoor pollutants.
Atmospheric Environment, 31 : 3487-3495.
- Weschler C.J., Shields H.C. (1999)**
Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particulates.
Atmospheric Environment, 33 : 2301-2312.
- Weschler C.J., Shields H.C. (2000)**
The influence of ventilation on reactions among indoor pollutants : modeling and experimental observations.
Indoor Air, 10 : 92-100.
- Weschler C.J., Shields H.C. (2003)**
Experiments probing the influence of air exchange rate on secondary organic aerosols derived from indoor chemistry.
Atmospheric Environment, 37 : 5621-5631.
- Weschler C.J., Shields H.C., Naik D.V. (1989)**
Indoor ozone exposures.
JACPA, 39 : 1562-1568.
- Weschler C.J., Shields H.C., Naik D.V. (1994)**
Indoor chemistry involving O₃, NO, and NO₂ as evidence by 14 months of measurements at site in southern California.
Environmental Science and Technology, 28 : 2120-2132.
- WHO (2000)**
Air Quality Guidelines For Europe. Second Edition.
WHO Regional Publications - European Series n°91, ISBN 1358 3 / ISSN 0378-2255.
- WHO (2004)**
IARC classifies formaldehyde as carcinogenic to humans.
International Agency for Research on Cancer - Press Release, n° 153.

- Wilkins C.K., Clausen P.A., Wolkoff P., Larsen S.T., Hammer M., Larsen K., Hansen V., Nielsen G.D. (2001)**
Formation of strong airway irritants in mixture of isoprene/ozone mixtures and isoprene/ozone/nitrogen dioxide.
Environmental Health Perspectives, 109-9 : 937-941.
- Wilkins K.W., Wolkoff P., Clausen P.A., Hammer M., Nielsen G.D. (2003)**
Upper airway irritation of terpene/ozone oxidation products (TOPS). Dependence on reaction time, relative humidity, and initial ozone concentration.
Toxicology Letters, 143 : 109-114.
- Wingate I.B. (1995)**
Fairchild's Dictionary of Textiles, 7th Edition.
Fairchild Books New York.
- Winterhalter R., Neeb P., Grossman D., Kollof A., Horie A., Moortgat G. (2000)**
Products and mechanism of the gas-phase reaction of ozone with beta-pinene.
Journal of Atmospheric Chemistry, 35 : 165-197.
- Wisthaler A., Tamas G., Wyon D.P., Strom-Tejse P., Space D., Beauchamp J., Hansel A., Märk T. D., Weschler C. J. (2005)**
Products of Ozone-Initiated Chemistry in a Simulated Aircraft Environment,
Environmental Science and Technology, 39(13) : 4823-4832.
- Wolkoff P. (1996)**
Characterization of emissions from building products: long-term chemical evaluation, the impact of air velocity, temperature, humidity, oxygen, and batch / repeatability in the FLEC.
Proceedings of the 7th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Nagoya, Japan), vol. 1 : 579-584.
- Wolkoff P. (1998)**
Impact of air velocity, temperature, humidity and air on long-term VOC emissions from building products.
Atmospheric Environment, 32 : 2659-2668.
- Wolkoff P. (1999)**
Photocopiers and indoor air pollution.
Atmospheric Environment, 33 : 2129-2130.
- Wolkoff P. (2005)**
Volatile organic compounds - sources, measurements, emissions, and the impact on indoor air quality.
Indoor Air, 5(3) : 9-73.
- Wolkoff P., Clausen P.A., Jensen B., Nielsen G.D., Wilkins C.K. (1997)**
Are we measuring the relevant indoor pollutants?
Indoor Air, 7 : 92-106.
- Wolkoff P., Clausen P.A., Wilkins C.K., Hougaard K.S., Nielsen G.D. (1999a)**
Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)-alpha-pinene/ozone.
Atmospheric Environment, 33 : 693-698.
- Wolkoff P., Clausen P.A., Wilkins C.K., Hougaard, K.S., Larsen S.T., Nielsen G.D. (1999b)**
Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures.
Indoor Air, 4 : 495-500.
- Wolkoff P., Clausen P.A., Wilkins C.K., Nielsen G.D. (2000)**
Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures.
Indoor Air, 10 : 82-91.
- Wolkoff P., Nielsen P.A. (2001)**
Organic compounds in indoor air - their relevance for perceived indoor air quality.
Atmospheric Environment, 35 : 4407-4417.
- Wolkoff P., Schneider T., Kildeso J., Degerth R., Jaroszewski M., Schunk H. (1998)**
Risk in cleaning: chemical and physical exposure.
The Science of the Total Environment, 215 : 135-156.
- Wolkoff P., Wilkins C.K., Clausen P.A., Larsen K. (1993)**
Comparison of volatile organic compounds from processed paper and toners from office copiers and printers: methods, emission rates and modeled concentrations.
Indoor Air, 3 : 113-123.

Wolkoff P., Wilkins C.K., Clausen P.A., Nielsen G.D. (2006)

Organic compounds in office environments - sensory irritation, odor, measurements and the role of reactive chemistry.
Indoor Air, 16 : 7-19.

Won D., Shaw C.Y. (2005)

Effect of air velocity and temperature on VOC emissions from architectural coatings.
Proceedings of the 10th International Conference of Indoor Air Quality and Climate (Beijing, China), vol. 1.

Yamanaka S. (1984)

Decay Rates of Nitrogen Dioxide in a Typical Japanese Living Room.
Environmental Science and Technology, 18 : 566-570.

Yriex C., Maupetit F., Ramalho O. (2003)

Banc de qualité sur les émissions de COV à partir des composants de construction bois.
Rapport Final (ADEME), Convention de recherche n°98 01 055 : 75.

Yu J., Flagan R.C., Seinfeld J.H. (1998)

Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons.
Environmental Science and Technology, 32 : 2357-2370.

Yu J., Jeffries H.E. (1995)

Identifying airborne carbonyl compounds in isoprene atmospheric photooxydation products by their PFBHA oximes using gas chromatography / ion trap mass spectrometry.
Environmental Science and Technology, 29 : 1923-1932.

Zhang J., He Q., Liou P.J. (1994)

Characteristics of aldehydes: concentrations, sources, and exposure for indoor and outdoor residential microenvironments.
Science of the Total Environment, 28 : 146-152.

Zhang J., Liou P.J. (1994)

Ozone in residential air : concentrations, I/O ratios, indoor chemistry and exposures.
Indoor Air, 4 : 95-105.

Zhang Y., Haghighat F. (1997)

The impact of surface air movement on materials emissions.
Building and environment, 32 : 551-556.

- 281 références -

Annexes

Annexe 1 : L’ozone en 1869.....	210
Annexe 2 : Etudes portant sur les effets pathologiques et physiologiques de l’ozone.....	212
Annexe 3 : Synthèses de concentrations d’alpha-pinène et de formaldéhyde lors d’études in situ	213
Annexe 4 : Ozonolyse du 4-phénylcyclohexène (4-pch)	214
Annexe 5 : Mesures des COV et des aldéhydes par prélèvements passifs.....	215
Annexe 6 : Mesures des particules submicroniques	217
Annexe 7 : Canicule 2003 – Données météorologiques	218
Annexe 8 : Critères nationaux de qualité de l’air pour NO et NO ₂	219
Annexe 9 : Conditions expérimentales des séries de mesures détaillées	220
Annexe 10 : Publication dans <i>Atmospheric Environment</i>	221
Annexe 11 : Ozone et huiles essentielles.....	233
Annexe 12 : Quelques chiffres.....	234

Annexe 1 : L'ozone en 1869

Académie des Sciences – Notice sur les progrès météorologiques (75-78)

Statistique
ozonométrique.

Je viens d'insister avec les développements qu'elle mérite sur la statistique des eaux, et sur son importance pour les applications économiques. Voici un autre sujet d'étude vivement recommandé par les instructions de l'Observatoire Impérial et qui fait aussi partie du programme du Bureau météorologique central : je veux parler de l'étude des propriétés chimiques de l'air au moyen des observations ozonométriques.

On sait qu'on a nommé *ozone* le principe actif de l'air qui s'y rencontre en quantité très-variable, plus oxydant, plus comburant que l'oxygène ordinaire. Découvert par Schœnbein de Bâle, il a fait l'objet de grandes discussions parmi les chimistes : les uns cherchant à en faire un composé très-oxygéné propre à livrer de l'oxygène naissant; les autres y voyant une simple forme dimorphique de l'oxygène, comme le phosphore ordinaire ou actif est au phosphore rouge moins actif, etc. Cette dernière opinion est actuellement à la mode. Quoi qu'il en soit, la présence en plus ou moins forte pro-

portion de ce principe actif dans l'air ne peut avoir qu'une grande influence sur la manière d'être et sur le développement de l'homme, des animaux, des végétaux. Il devait donc être important aux yeux des médecins et des physiologistes de dresser une bonne statistique de l'état ozonique de l'air, pour le comparer aux variations des autres éléments météoriques d'une part, de l'autre à l'état hygiénique du pays considéré et au développement des cultures dans la localité.

M. le docteur Bérigny, de Versailles, qui vient de recevoir cette année même de l'Académie des Sciences le prix de statistique, digne récompense de ses persévérants travaux de météorologie, a consacré quinze années aux études ozonométriques, s'est maintenu en relation avec Schœnbein pour donner à ses observations toute la précision compatible avec l'état de la science, a dirigé les travaux d'une commission spéciale chargée d'étudier les conditions ozonométriques sur vingt-deux points de Paris. M. Bérigny a rédigé les instructions pour ces observations.

Voici le résumé de cette instruction, envoyée en septembre 1865 aux commissions météorologiques départementales par l'Observatoire Impérial.

« L'observation dite ozonométrique consiste dans l'exposition à l'air d'un papier amidonné imbibé d'iode de potassium et dans la constatation du changement de couleur de ce papier. Sa couleur, quand il n'est pas encore altéré, est blanc grisâtre. Exposé à l'air, il tourne au violet plus ou moins foncé. C'est l'intensité de cette coloration en un temps donné, douze heures par exemple, qui mesure l'énergie du principe actif de l'air.

» Les observateurs se serviront tous du même papier ozonométrique, le papier James (de Sedan), afin que les résultats obtenus dans différentes localités soient comparables.

» Le moyen le plus pratique pour préserver le papier de la pluie et du soleil consiste en l'emploi d'une assiette creusée, qu'on perfore au centre. On fait passer par ce trou

» un fil de fer de la longueur de 0^m 04 et on donne la forme
 » d'un crochet à chacune des extrémités. L'assiette est ren-
 » versée la concavité en bas, suspendue par le crochet
 » supérieur. Le crochet inférieur sert à fixer le papier au
 » moyen d'un fil passé à l'une des extrémités de la bande.

» Il est important que les boîtes contenant le papier ozo-
 » nométrique soient conservées dans un lieu sec et obscur.
 » Lorsqu'on prend une bande de ce papier, les doigts doivent
 » être propres et secs, et ne toucher que le moins possible
 » l'extrémité de la bande.

» Les heures les plus convenables pour le changement du
 » papier sont six heures du matin (à la rigueur sept heures)
 » et six heures du soir.

» Le papier, retiré de l'abri avec précaution, est déposé
 » et retourné à plusieurs reprises dans de l'eau bien pure,
 » distillée s'il est possible, et versée dans une soucoupe en
 » verre, en porcelaine ou en faïence; on l'y laisse séjourner
 » d'autant moins longtemps que la nuance qu'elle donne est
 » moins foncée, de cinq à quinze secondes environ.

» La bande de papier mouillé est ensuite placée dans le
 » *chromoscope*. Les deux premières feuilles de ce livre
 » étant percées d'une petite fenêtre, on ouvre la première
 » page et on pose le petit livre ouvert sur la gamme ozo-
 » nométrique; dans la seconde page, qui est imperméa-
 » ble, on insère la bande de papier ozonométrique mouillée
 » de sorte qu'on voit par une des ouvertures la feuille de
 » papier, par l'autre la teinte correspondante de la gamme.
 » De cette manière, la vue étant mieux concentrée sur les
 » deux nuances à comparer, l'appréciation se fait avec plus
 » de précision.

» Le numéro de l'échelle ozonométrique auquel corres-
 » pond la coloration du papier étant déterminé, on inscrit
 » ce nombre sur la feuille d'observations.

» Il est à désirer que dans chaque lieu ce soit toujours la
 » même personne qui observe, ou sinon qu'elles soient par-
 » faitement d'accord dans leur manière d'opérer. »

Je ne crois pas que les observations ozonométriques aient
 donné jusqu'ici des résultats bien scientifiquement établis.
 C'est un ordre d'observations à suivre avec persévérance,

Le programme d'études du bureau météorologique central
 prévoit encore qu'on étudiera l'effet de la lumière solaire sur
 les êtres organisés. Il y a, en effet, dans les radiations
 solaires, comme intensité et aussi comme qualité, des varia-
 tions tenant à l'état atmosphérique ou à l'état du milieu entre
 la terre et le soleil, variations bien connues de toutes les
 personnes qui s'occupent de photographie, et je crois pouvoir
 ajouter de tous ceux qui observent attentivement sur eux-
 mêmes les phénomènes dus à l'action solaire.

Il y a là une étude peu abordée; on n'a pas encore choisi
 d'instruments de mesure de l'énergie chimique des rayons;
 on comprend qu'il faudra distinguer nettement l'observation
 de celle de l'ozone, mais qu'on pourra arriver au but par
 des moyens tout à fait analogues. Je crois cette étude propre
 à révéler des faits et des explications tout à fait imprévus.

La question est de la nature de celles qui devront sans doute
 s'élaborer préalablement à Montsouris, puis paraître dans le
 programme d'études des commissions locales, avec instruc-
 tions précises.

Effets
 chimiques
 de la
 lumière solaire.

Annexe 2 : Etudes portant sur les effets pathologiques et physiologiques de l'ozone

Synthèse d'expérimentations animales et humaines [Frampton et al., 1999]

Expérimentations animales	
Kleeberg et al., 1999	Rôle des cellules mast de souris dans le mécanisme de réponse à une exposition à O ₃ .
Leikauf et al., 1993; 1955	Activation du métabolisme eicosanoïde dans les cellules de l'épithélium respiratoire par les produits d'ozonolyse des acides gras de la membrane.
*, 1994	13 études regroupées sous un thème majeur : conséquences d'une inhalation prolongée d'O ₃ sur 344 femelles rats.
Witschi et al., 1993	O ₃ et NO ₂ : influence sur le développement de tumeur du poumon chez le hamster.
Freeman et al., 1993	Études biochimiques et pharmacologiques des atteintes oxydatives des alvéoles épithéliales.
Thomassen et al., 1992	Rôle de l'O ₃ dans la transformation des cellules trachéales.
Bromberg et al., 1991	Rôle de l'O ₃ sur la perméabilité de l'épithélium respiratoire et le transport des ions.
Kleinman et al. 1991	Effets de l'exercice sur la dose et la distribution des polluants automobiles inhalés.
Donaldson et al., 1991	Atteintes de l'épithélium sur les poumons de rats exposés à O ₃ .
Last et al., 1991	Effets synergiques des polluants de l'air : O ₃ et aérosol respiratoire.
Expérimentations humaines	
Frampton et al., 1999	Exposition à l'O ₃ augmente les aldéhydes dans le fluide épithélial des poumons humains.
Balmes et al. 1997 ; Frampton et al., 1997	3 études sur l'effet de l'ozone sur des sujets normaux et potentiellement sensibles.
Loomis et al., 1996	Exposition à l'ozone et mortalité dans la ville de Mexico : analyse par série temporelle.
Koenig et al 1994	2 études sur l'exposition de sujets sains et de sujets asthmatiques à des oxydants et des
Utell et al., 1994	aérosols acides.

* : Catalano et al.; Chang et al.; Harkema et al.; Last et al.; Szarek et al.; Parks et al.; Pinkerton et al.; Radhakrishnamurthy et al.

Annexe 3 : Synthèses de concentrations d'alpha-pinène et de formaldéhyde lors d'études in situ

Auteurs	Lieu	Nombre	Méthode	alpha-pinène	Formaldéhyde
« GerES I », 1986	Allemagne	Lg : 100 ^a	passif 7j	Sa : 42 ± 2 (1 – 362) ^T	Sa : 59 ± 2 (1 – 309)
« GerES Iib », 1992	Allemagne	Lg : 50 ^a	passif 7j	nm	Sa : 79 (1 – 816)
« GerES IV », 2006	Allemagne	Lg : 50 ^a	passif 7j	nm	Sa : 36 (...)
Dingle et Franklin, 2002	Australie	Lg : 185	passif 7j	nm	Sa : 25 (2 – 134) Cs : 26 (1 – 110) Ch : 27 (2 – 176)
Jurvelin et al., 2001	Finlande	Lg : 15	actif	nm	Ext : 3 Lg : 42 ± 22 (8 – 78)
De Bortoli et al., 1986	Italie	Lg : 14	actif	nm	Ext : 7 Lg : 27 (8 – 52)
Sakai et al., 2004	Japon Suède			nm	Lg Nagoya : 13 – 27 Lg Uppsala : 5,5 – 9
Baez et al., 2003	Mexique	Lg : 2	actif	nm	Lg : 42 ± 7
Vaizoglu et al., 2003	Turquie	Lg : 399	analyseur	nm	Sa : 80 ± 5 (0 – 1436) Cs : 75 ± 4 (0 – 2086)
Krzyzanowsky et al., 1990	USA	Lg : 202	bisulfite	nm	Lg : 32
Zhang et al., 1994	USA	Lg : 6	actif	nm	Ext : 16 Lg : 68 ± 25 (34 – 127)
Reiss, 1995b	USA	Lg : 9		nm	Ext : 4 Lg : 14
OQAI, 2002	France	Lg : 90 Ec : 9	passif 7j	Ext : 1 ± 2 (1 – 13) Cs : 15 ± 50 (1 – 400) Ch : 13 ± 33 (1 – 252) Ec : -	Ext : 3 ± 1 (1 – 7) Cs : 24 ± 12 (2 – 60) Ch : 26 ± 14 (2 – 75) Ec : (13 – 67)
Meininghaus et al., 2000	Nancy		passif 7j	nm	Ch : 6,4 – 127
Barguil et al., 1990	Paris	Lg : 9	passif 7j	Ext : 9	Lg : 18
Clarisse et al., 2003	Paris	Lg : 61	passif 7j	nm	Sa : 24,3 ± 1,9 Cs : 21,7 ± 1,9 Ch : 24,5 ± 2,0
Marchand et al., 2006	Strasbourg	Lg : 16	passif 7j	nm	Sa : 35,7 ± 19,4 Ch : 46,1 ± 27,1

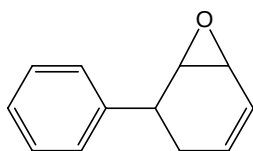
^T : somme de plusieurs terpènes (alpha-pinène, bêta-pinène, limonène, alpha-terpinène)

^a : mesures occupants. n : habitation neuve. nm : non mesurés.

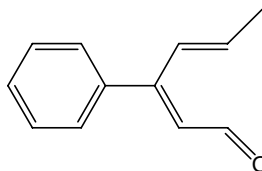
Ext : Extérieur. **Lg** : Logement. **Ec** : Ecoles. **Sa** : salons. **Cs** : cuisines. **Ch** :chambres.

Annexe 4 : Ozonolyse du 4-phénylcyclohexène (4-pch)

Lors de ses travaux de recherche, Morrison [1999] a isolé la réaction entre le 4-pch et l'ozone et a mis en évidence la formation de deux produits de réaction non identifiés par des standards. Ces composés sont des isomères de formule $C_{12}H_{12}O$, de masse molaire égale à $172 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et présenteraient les structures suivantes :

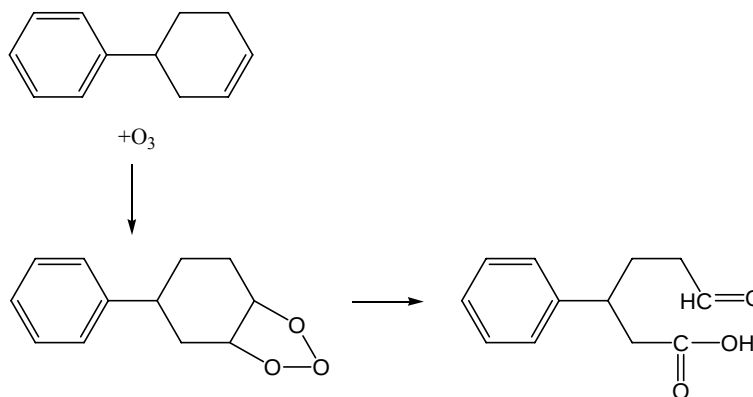


(4-phénylcyclohexenyl)-oxirane



3-phényl-2,4-hexadienal

En se basant sur la réactivité de l'ozone et des terpènes, Morrison [1999] propose le mécanisme d'ozonolyse du 4-pch suivant :



Néanmoins, ce mécanisme d'oxydation directe du 4-pch par l'ozone n'explique pas la présence des deux produits de réaction précédemment identifiés. Il est nécessaire de tenir compte des radicaux hydroxyle formés lors de l'attaque de la double liaison par l'ozone. En effet, Atkinson et al. [1995] ont montré une formation de près de 90% de radicaux hydroxyle lors d'une oxydation du 1-méthylcyclohexène, un analogue en méthyle du 4-pch. Ces radicaux, également très réactifs, peuvent à leur tour attaquer les doubles liaisons pour former des produits de réaction sensiblement différents d'une ozonolyse directe par l'ozone. Pour le moment, il n'est pas possible d'établir un mécanisme susceptible d'aboutir à la formation des deux isomères précédemment présentés.

Annexe 5 : Mesures des COV et des aldéhydes par prélèvements passifs

Principe de prélèvement

L'échantillonneur diffusif est une boîte fermée dont une des deux surfaces planes est « transparente » aux molécules gazeuses alors que l'autre les adsorbe. La première surface est dite diffusive et la seconde adsorbante. Ces deux surfaces sont cylindriques et coaxiales : une grande surface diffusive fait face, à distance constante, à une petite cartouche concentrique.



Sous le gradient de concentration dC/dl , les molécules gazeuses traversent la surface diffusive S et vont se piéger sur la surface adsorbante A selon la loi de Fick :

$$\frac{dm}{dt} = D \cdot S \cdot \frac{dC}{dl}$$

avec dm , masse piégée pendant le temps dt et D , le coefficient de diffusion.

Soit C la concentration à la surface diffusante ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), C_0 la concentration à la surface adsorbante ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), Q le débit de piégeage ($\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$), m la masse (μg), t le temps (min), l'intégrale de l'équation précédente s'écrit :

$$\frac{m}{t} = D \cdot \frac{C - C_0}{l}$$

En posant C_0 égale ou très proche de zéro, la simplification suivante apparaît :

$$\frac{m}{tC} = D \cdot \frac{S}{l} = Q \quad \text{soit} \quad C = \frac{m}{tQ}$$

Ainsi, si Q est constant et connu, la mesure de la masse piégée et du temps d'exposition permet de déterminer la concentration environnementale.

En tant que fonction du coefficient de diffusion D , grandeur thermodynamique propre à chaque composé et dépendant de la température (T) et de la pression (P), le débit de piégeage va également dépendre de ces paramètres, selon la loi suivante :

$$Q = f(T, P)$$

Les valeurs de Q sont mesurées à 25°C et 1013 hPa et une correction par rapport aux conditions réelles de piégeage doit être effectuée :

- Pression atmosphérique : la correction de la pression atmosphérique est négligeable. Sachant que la variation de la pression atmosphérique est rarement supérieure à 30 hPa, pour une valeur moyenne de pression égale à 1013 hPa, l'erreur moyenne liée à la pression est donc de 1,5%.

- Température : elle constitue l'erreur la plus importante en absence de correction et présente une dépendance. De plus, dans le cas de la chimie-adsorption, des facteurs cinétiques (vitesse de réaction) peuvent s'ajouter aux facteurs thermodynamiques (changement de coefficient de diffusion).
- Humidité : en générale sans effet sur le piégeage mais il est possible de constater un effet sur l'analyse. En effet, une cartouche charbon graphité mouillée peut entraîner des bouchons de glace lors de la désorption thermique suivie par la cryo-focalisation ou bien encore éteindre la flamme du FID.

Pour le prélèvement des COV, les tubes sont composés d'une grille comportant du charbon graphitisé, ou Carbograph 4, et d'un corps diffusif de porosité connue. La grille est placée à l'intérieur du corps diffusif pour permettre à l'air de circuler au travers. Pour les aldéhydes, les prélèvements sont réalisés sur cartouche contenant du 2,4-DNPH qui réagit avec les aldéhydes pour former les 2,4-dinitro-phénylhydrazones correspondantes. Un exemple de cartouche de prélèvement et de corps diffusif est présenté ci-après :



Technique d'analyse

L'analyse des COV est réalisée conformément à la pré-norme ISO/DIS 16027-2. Après piégeage sur du charbon graphitisé ou Carbograph 4, les COV sont analysés grâce à un thermo-désorbeur et un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse quadripolaire pour l'identification et à un détecteur à ionisation de flamme pour la quantification (*Perkin Elmer*). Le facteur de réponse des composés cibles est utilisé pour les quantifier par étalonnage externe. Les conditions analytiques figurent dans le tableau suivant :

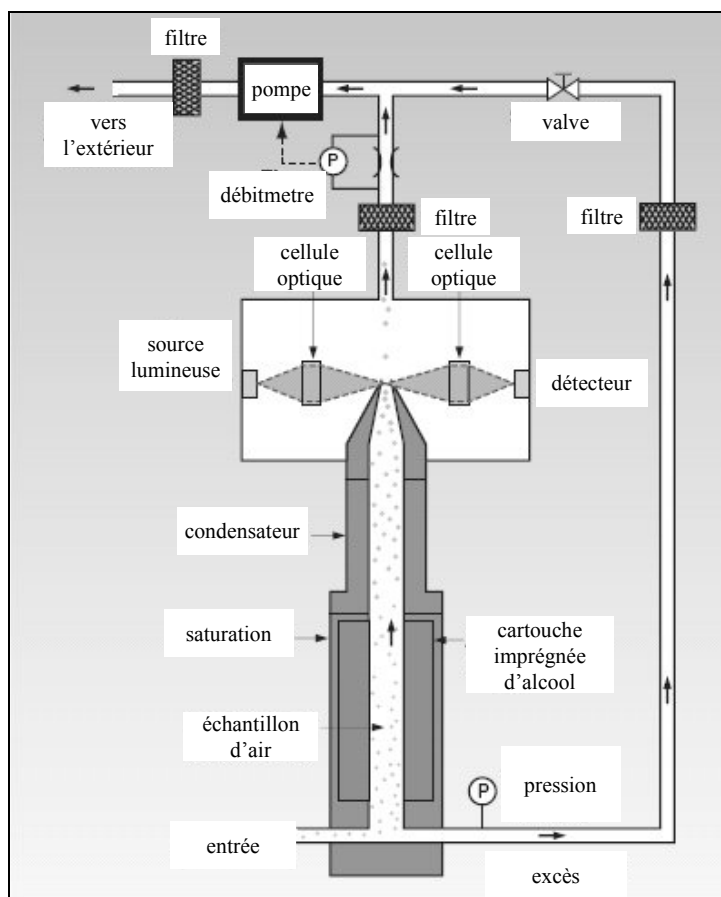
Paramètres d'analyse des COV par tubes à diffusion

Désorption	370°C – 200 mL·min ⁻¹ – 15 min (Azote)
Split	Entrée : 150 mL min ⁻¹ & Sortie : 35 mL·min ⁻¹
Piège et désorption secondaire	-30°C puis désorption à 300°C (de -30 à 300°C à 40°C·s ⁻¹)
Température de ligne de transfert	220°C
Colonne capillaire	CP-SIL PONA CB (50 m, 0,21 mm id, 0,5 µm)
Gaz vecteur	Helium – Pression constante (37,5 psi)
Cycle de température	40 °C (5 min) → 3°C·min ⁻¹ jusqu'à 70°C → 2,7°C·min ⁻¹ jusqu'à 130°C → 10°C·min ⁻¹ jusqu'à 225°C → 225°C (10 min)
Température FID	270°C
Paramètres MS	Quadripôle Mode EI 70 eV Mode balayage 33-400

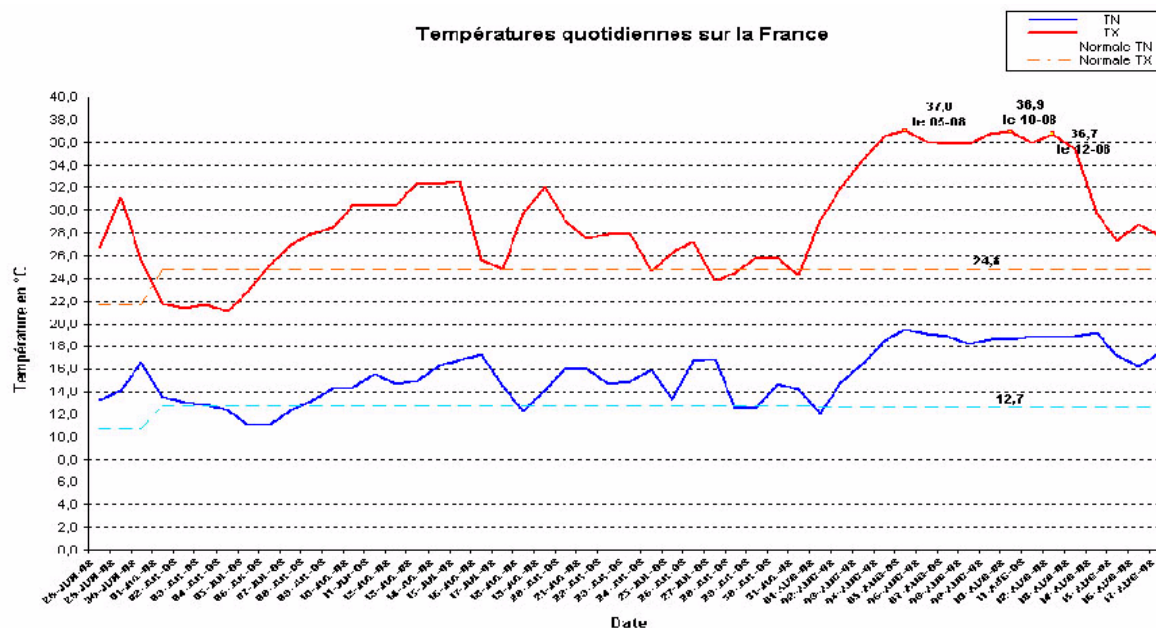
Les aldéhydes sont analysés par HPLC selon la norme ISO/DIS 16000-4. La technique d'analyse est identique à celle utilisée pour les prélèvements actifs (Chapitre II) et les composés identifiés sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'hexaldéhyde.

Annexe 6 : Mesures des particules submicroniques

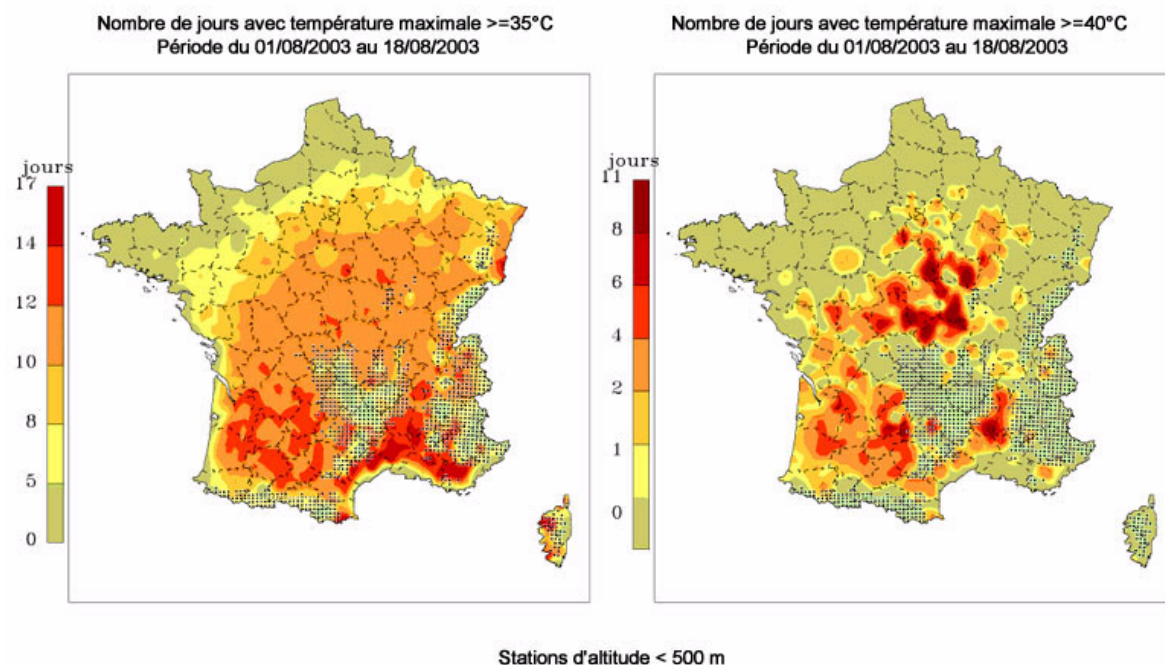
La mesure des particules est réalisée grâce à un compteur de noyaux de condensation, CNC, portatif (modèle 3007, TSI). Cet appareil à « flux continu » utilise de l'isopropanol pour réaliser la saturation de l'échantillon d'air. Le CNC permet la mesure des particules de 10 nm à plus de 1 μm pour un domaine de concentration allant de 0 à 10^5 particules·cm⁻³. Le débit d'échantillonnage est de 0,7 L·min⁻¹. L'incertitude associée à la mesure est de 20%.



Annexe 7 : Canicule 2003 – Données météorologiques



Evolution des températures minimales et maximales moyennées sur la France pour l'été 2003
[Météo France, 2003]



Nombre de jours où la température a dépassé 35°C et 40°C pour l'été 2003
[Météo France, 2003]

Annexe 8 : Critères nationaux de qualité de l'air pour NO et NO₂

Ces critères nationaux de qualité de l'air résultent principalement du décret n°2002-213 du 15 février 2002 relatif et du décret n°2003-1085 du 12 novembre 2003 portant transposition de la directive 2002/3/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 février 2002 et modifiant le décret n° 98-360 du 6 mai 1998, tous deux relatifs à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. Les critères relatifs à NO₂ sont présentés ci-dessous, il n'existe pas de valeurs pour NO.

Valeurs limites	Moyenne annuelle = 48 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2006) et 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2010) Moyenne horaire = 240 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2006) puis 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (2010) pendant 18 h
Objectif qualité	Moyenne annuelle = 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Seuil d'information	Moyenne horaire = 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
Seuil d'alerte	Moyenne horaire = 400 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ou 200 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ si dépassement la veille ou risque de dépassement le lendemain

Annexe 9 : Conditions expérimentales des séries de mesures détaillées

	Campagnes	Matériau ajouté	TRA ⁱ (vol·h ⁻¹)	Lieu	Temp. ⁱ (°C)	HR ⁱ (%)	[NO] ^h (µg·m ⁻³)	[NO ₂] ^h (µg·m ⁻³)	[O ₃] ^h (µg·m ⁻³)
2002	07 au 08 août 'pilote'	Lambris M	1	Ext	23 ± 4 (15/28)	59 ± 20 (34/90)	3 ± 6 ^T (0/29)	27 ± 19 ^T (8/74)	70 ± 30 (29/100)
				Int	22 ± 1 (21/24)	56 ± 5 (49/62)	nm	nm	15 ± 8 (3/26)
2003	1 ^{er} au 02 août 'à vide'	Sans	1	Ext	25 ± 4 (19/29)	41 ± 19 (24/80)	12 ± 26 ^T (0/106)	39 ± 33 ^T (12/127)	114 ± 34 (51/150)
				Int	27 ± 1 (25/29)	46 ± 1 (44/49)	nm	nm	11 ± 5 (3/18)
	05 au 09 août 'canicule'	Lambris N	1	Ext	29 ± 5 (20/39)	39 ± 19 (10/88)	4 ± 9 ^T (0/24)	38 ± 21 ^T (9/85)	104 ± 53 (0/212)
				Int	33 ± 2 (29/37)	39 ± 3 (32/46)	nm	nm	9 ± 4 (4/20)
2004	15 au 17 juin 'à vide'	Sans	1	Ext	21 ± 4 (14/29)	62 ± 15 (38/93)	6 ± 12 ^L (0/16)	21 ± 12 ^L (8/52)	61 ± 30 (4/115)
				Int	26 ± 1 (25/28)	45 ± 2 (41/52)	nm	nm	6 ± 5 (0/22)
	28 au 31 juil. 'référence'	Dalle PS ₂	0,97	Ext	23 ± 5 (13/31)	51 ± 17 (23/88)	2 ± 4 (0/23)	22 ± 11 (5/57)	84 ± 47 (2/202)
				Int	28 ± 2 (25/31)	39 ± 2 (34/43)	1 ± 2 (0/15)	20 ± 7 (8/39)	8 ± 5 (0/19)
	18 au 20 août 'ozone faible'	Moquette SBR ₂	0,96	Ext	20 ± 3 (17/29)	78 ± 14 (47/94)	<1 ± 1 (0/3)	11 ± 6 (4/40)	45 ± 16 (11/72)
				Int	26 ± 1 (24/27)	54 ± 2 (49/58)	<1 ± 3 (0/2)	11 ± 4 (6/27)	5 ± 3 (0/11)
	1 ^{er} au 04 sept. 'ventilation faible'	Lambris R	0,58	Ext	19 ± 5 (10/29)	71 ± 20 (37/96)	21 ± 40 (0/221)	20 ± 2 (9/87)	39 ± 44 (0/127)
				Int	25 ± 2 (21/29)	49 ± 2 (46/53)	20 ± 22 (0/126)	19 ± 7 (9/35)	1 ± 2 (0/6)

Ext : données extérieures. **Int** : données intérieures. ^h : moyenne horaire. ⁱ : mesures / 5 min. **nm** : non mesuré.

^T : station de mesure AIRPARIF de Tremblay-en-France (93). ^L : station de mesure AIRPARIF Lognes (77)

Annexe 10 : Publication dans *Atmospheric Environment*

Reactions between ozone and building products: Impact on primary and secondary emissions

Mélanie Nicolas, Olivier Ramalho, François Maupetit*

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), F-77447 Marne-la-Vallée, France

*Corresponding author. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), 84 avenue Jean Jaurès, Champs-sur-Marne, F-77447 Marne-la-Vallée cedex 2, France. Tel.: +33 1 64 68 82 66; Fax: +33 1 64 68 88 23. E-mail address: f.maupetit@estb.fr

Manuscript number 26038, Accepted for publication 14th June 2006

Abstract

Reactions of ozone on common building products were studied in a dedicated emission test chamber system. Fourteen new and unused products were exposed to 100 – 160 ppb of ozone at 23 °C and 50% RH during 48 hours experiments. Ozone deposition velocities calculated at steady-state were between 0.003 cm s⁻¹ (alkyd paint on polyester film) and 0.108 cm s⁻¹ (pine wood board). All tested product showed modified emissions when exposed to ozone and secondary emissions of several aldehydes were identified. Carpets and wall coverings emitted mainly C₅ to C₁₀ n-aldehydes, typical by-products of surface reactions. Linoleum, polystyrene tiles and pine wood boards also showed increased emissions of formaldehyde, benzaldehyde and hexanal associated with reduced emissions of unsaturated compounds suggesting the occurrence of gas-phase reactions. The ozone removal on the different tested products was primarily associated with surface reactions. The relative contribution of gas-phase reactions to the total ozone removal was estimated to be between 5% to 30% for pine wood depending on relative humidity and on the incoming ozone concentration and 2% for polystyrene tiles. On pine wood board, decreasing ozone deposition velocities were measured with increasing ozone concentrations and with relative humidity increasing in the range 30% to 50%.

Keywords

Ozone, Building products, Secondary emissions, Deposition velocity, Indoor chemistry

1. Introduction

When in use, building products can be affected by physical and/or chemical transformations, such as interactions with ozone. Outdoor ozone is the main source of ozone indoors when specific indoor sources (e.g. photocopiers, laser printers, air purifiers) are not present. The indoor-to-outdoor ozone concentration ratio generally ranges from 0.2 to 0.7 indicating ozone-induced indoor chemistry (Weschler, 2000). Since indoor environments feature large surface-to-volume ratio, ozone reactions on indoor surfaces represent a significant sink even if gas-phase chemistry also occurs indoors (Nazaroff et al., 2003).

Ozone removal on indoor surfaces has been documented (Weschler et al., 1992; Morrison and Nazaroff, 2000; Klenø et al., 2001; Grøntoft, 2002; Grøntoft and Raychaudhuri, 2004; Hubbard et al., 2005). Klenø et al. (2001) reported ozone deposition velocities between 0.0007 cm s⁻¹ and 0.8 cm s⁻¹ on sixteen different building products or materials. Grøntoft and Raychaudhuri (2004) studied the relative humidity (RH) dependence of the ozone deposition velocity on various indoor surfaces. They reported ozone deposition velocities on twenty four different materials ranging from 0.00015 cm s⁻¹ to 0.16 cm s⁻¹ at 50 % RH. When exposed to ozone, emissions of some building products were also modified and secondary emissions identified (Weschler et al., 1992; Morrison and Nazaroff, 2002a; Aoki et al., 2005). The first studies on this topic were focused on carpets. Weschler et al. (1992) showed that in presence of 30 to 50 ppb of ozone, concentrations of 4-phenylcyclohexene, 4-vinylcyclohexene and styrene emitted by carpets significantly decreased while concentrations of formaldehyde, acetaldehyde and C₅ to C₁₀ aldehydes increased. Morrison and Nazaroff (2002a) also identified secondary emissions of C₁ to C₁₃ aldehydes from carpets exposed to 100 ppb of ozone. They demonstrated that secondary aldehyde emissions from carpet backing were generally higher than emissions from textile fibers and that secondary emissions from stored carpets were higher than from aired carpets. Hubbard et al. (2005) recently documented heterogeneous oxidation chemistry occurring on different materials at very high ozone concentrations (from 125 to 2200 ppm). The highest ozone deposition velocity was measured on gypsum board (0.056 cm s⁻¹) and secondary emissions of hexanal from paper and of formaldehyde, acetaldehyde and acetone from carpet and linoleum floorings were identified (Hubbard et al., 2005).

Homogeneous reactions between ozone and terpene can be a significant source of secondary organic aerosol indoors (see e.g. Sarwar et al., 2003). Aoki et al. (2005) recently investigated the reaction of ozone on different wood-based materials. They showed that some VOC emitted by the tested products (e.g. d-limonene, α -pinene) could react with ozone fast enough to generate sub-micron particles.

Ozone-induced secondary emissions of building products are of particular interest since they potentially affect indoor air quality. Reaction of ozone with certain building products may increase odor intensity and decrease odor quality as described by sensory panels (Knudsen et al., 2003). Strong airway irritants are also known to be formed by reactions of ozone with unsaturated compounds, e.g. high emissions of terpenes from wood products (Wolkoff et al., 2000). Therefore the question whether ozone-induced reaction products (mainly aldehydes and sub-micron particles) may have more important adverse effects on human health than their precursors has been recently raised (Weschler, 2004; Fiedler et al., 2005).

The aim of this study was to investigate simultaneously the removal of ozone on several building products, including the influence of ozone concentration and of relative humidity on deposition velocity, the impact on primary emissions and the identification of secondary emissions. For this purpose, fourteen new and unused building products frequently used indoors were selected and exposed to ozone in a dedicated emission test chamber system. Secondary emissions were identified by comparing respective emissions when products were exposed to ozone or not.

2. Experimental

2.1. Chamber experiments

The experimental setup was adapted from standardized emission test chamber methods for the determination of volatile organic compounds (VOC) emissions from building products. Glass chambers and PFA Teflon tubing and nuts were used because those materials are inert to ozone. The setup was made of two parallel lines, including a 3 L mixing chamber and a 17 L test chamber where the products were placed, supplied with clean humidified air (HEPA filter, silica gel, charcoal filtered). The first line (hereafter referred to as “reference line”), where building products were not exposed to ozone, was used for the characterization of their primary emissions whereas the second line (hereafter referred to as “ozone line”), where building products are exposed to ozone, was used for the characterization of interactions between ozone and building products, including secondary emissions identification. The air flow rate through both lines was 3.4 L min^{-1} , corresponding to an air exchange rate (AER) in the test chamber of 12 changes per hour. The temperature in the setup was $23 \pm 2^\circ\text{C}$ and relative humidity was $30 \pm 5\%$ and $50 \pm 5\%$ depending on the experiments. Experimental conditions were kept constant during each single experiment.

In the “ozone line”, building products were exposed to ozone generated using pure oxygen (Alphagaz O₂ 1, Air Liquide, 99.999 % O₂) flowing through an UV light generator (Pen Ray, model SOG 1). Ozone was introduced in the mixing chamber of the “ozone line” and monitored at the outlet of the “ozone line” test chamber using a photometric analyzer (Environnement SA, model O₃ 41M) with an accuracy of ± 1 ppb. Stable ozone concentrations between 0 and 300 ± 5 ppb can be generated in this setup. The experimental setup is illustrated in Nicolas et al. (2003).

2.2. Experimental protocols

Most of the experiments were conducted at $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\%$ RH and with an ozone concentration ranging from 100 ± 2 ppb to 160 ± 2 ppb. This concentration range was selected as representative of outdoor ozone concentrations during summer photochemical pollution episodes in France (AIRPARIF, 2005). Three experiments conducted at higher ozone levels on pinewood board 3 (170 ± 2 ppb), carpet with rubber backing (220 ± 5 ppb) and polystyrene tile (232 ± 2 ppb) were also included in the data set. During those experiments, ozone was first introduced in the “ozone line” without any product. The mean ozone concentration without building product (C_{nobp}) was averaged during 2 hours. After this time, a sample of product was introduced in the test chamber and the experiment conducted during 48 hours. Ozone was continuously monitored at the “ozone line” outlet. For the investigation of the ozone steady-state deposition velocity, the mean ozone concentration with the tested product (C_{bp}) was averaged between 30 and 40 hours after introduction in the setup.

Shorter complementary experiments were performed with pine wood board 3, since this material quickly reached steady-state ozone removal. Therefore, complementary experiments (hereafter referred to as “short experiments”) were conducted during 6 hours and C_{bp} was averaged between 2 and 5 hours after introduction of pine wood samples in the test chamber.

For the documentation of the method repeatability, six “short experiments” were conducted at $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $38 \pm 1\%$ RH and 165 ± 1 ppb ozone. In order to document the influence of the ozone concentration on the ozone removal rate on pine wood board, twelve “short experiments” were conducted at $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $40 \pm 2\%$ RH and

under three different ozone concentrations: 33 ± 2 ppb, 92 ± 2 ppb and 165 ± 2 ppb. Finally, the influence of RH on the ozone removal rate on pine wood board has been studied through twelve “short experiments” performed at 23 ± 2 °C, 165 ± 5 ppb ozone and under three different RH: $32 \pm 1\%$, $38 \pm 1\%$ and $50 \pm 1\%$.

2.3. Emission sampling and analyzing

VOC were sampled at the test chamber outlet on Tenax TA® sorbent tubes (Perkin Elmer) ($100 \text{ mL min}^{-1} \times 50 \text{ min}$) and analyzed by thermal desorption and gas chromatography (GC) coupled with mass spectrometry detector (MS) for identification and flame ionization detector (FID) for quantification (Perkin Elmer ATD 400, Varian 3800 / Saturn 2000). VOC were identified using both internal identification method based on retention times and spectral match (NIST 1998 library). VOC were semi-quantified by FID using the toluene response factor (concentrations expressed in toluene equivalent). VOC measurements have not been performed during the first experiments on three materials: carpet with PVC backing, gypsum board and pine wood 1). Aldehyde compounds were sampled on DNPH coated cartridges (Waters) ($1 \text{ L min}^{-1} \times 50 \text{ min}$) and analyzed using HPLC (Waters, model Alliance). Individual aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, tolualdehyde, pentanal, hexanal) were quantified using specific calibration.

During most experiments, VOC and aldehyde compounds were sampled 4 hours, 24 hours and 48 hours after introduction of the tested material in the setup. For “short experiments”, sampling was only performed 4 hours after introduction of the product sample.

Ozone is known to react during air sampling forming some compounds on Tenax TA® tubes (e.g. nonanal) and on DNPH coated cartridges (e.g. benzaldehyde). During sampling on DNPH, ozone can also react with the formed hydrazones, lowering the corresponding compound concentrations (e.g. formaldehyde). After testing some ozone scrubber KI cartridges (Waters), we decided not to use ozone scrubbers for sampling at the “ozone line” outlet since no significant differences were observed between measured VOC and aldehyde concentrations with or without scrubbers, presumably because of a significant ozone removal by building products thus limiting interactions during sampling. Nevertheless, caution must be taken for the interpretation of some compounds like nonanal due to potential interference with ozone during sampling.

Emissions of VOC from building products have been characterized using their area specific emission rates SE_{Ra} (in $\mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) according to Eq. (1):

$$SE_{Ra} = C_{VOC} \cdot \frac{AER}{\frac{A_{bp}}{V_c}} \quad (1)$$

where C_{VOC} is the VOC concentration measured at the test chamber outlet ($\mu\text{g m}^{-3}$), AER the air exchange rate (h^{-1}), A_{bp} the building product exposed surface (m^2) and V_c the test chamber volume (m^3). In Eq. (1) and (2), the microstructure of the product is not considered (A_{bp} represent the building product exposed surface and not its specific surface).

2.4. Selected building products

Fourteen new and unused building products commonly used indoors were selected for those experiments: alkyd paint applied on polyester film, linoleum and PVC floorings, four carpets (rubber, textile, PVC and bitumen backings), polystyrene ceiling tile, unpainted gypsum board (raw gypsum, no paper coating), two wall papers and three pine wood boards (raw pine, untreated, without knots). Products exposed surfaces were between 0.14 m^2 and 0.25 m^2 corresponding to loading factors (exposed material surface to test chamber volume ratio) ranging from $8.2 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ to $14.7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$ and to area specific air flow rate (air exchange rate to loading factor) ranging from $1.46 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ to $0.82 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$.

2.5. Calculation of ozone deposition velocities

Ozone deposition velocities on the different tested products were calculated from our experiments. At steady-state conditions, the ratio of the ozone concentration with the building product (C_{bp}) to the ozone concentration without the building product (C_{nobp}) can be expressed using Eq. (2) (from Weschler, 2000):

$$\frac{C_{bp}}{C_{nobp}} = \frac{AER}{AER + k_{dgc} \cdot \frac{A_c}{V_c} + k_{dbp} \cdot \frac{A_{bp}}{V_c} + \sum_i k_i \cdot C_{VOCi}} \quad (2)$$

where AER is the air exchange rate (h^{-1}), k_{dgc} the deposition velocity of ozone on glass in the test chamber (cm s^{-1}), A_c the test chamber inner surface (m^2), V_c the test chamber volume (m^3), k_{dbp} the deposition velocity of ozone on the building product (cm s^{-1}), A_{bp} the building product exposed surface (m^2), k_i the 2nd order rate constant of ozone reaction with compound i ($\text{ppb}^{-1} \text{s}^{-1}$) and C_{VOCi} the concentration of compound i (ppb). In Eq.

(2), $k_d \cdot \frac{A}{V}$ represent the first-order removal rate constant of ozone on indoor surfaces and $\sum_i k_i \cdot C_{\text{VOCi}}$ the

second-order reaction rate of ozone with compound i (Weschler, 2000).

For most tested products except pine wood boards and polystyrene tile, gas-phase reactions were neglected at $\text{AER} = 12 \text{ h}^{-1}$ and $\sum_i k_i \cdot C_{\text{VOCi}} = 0$ was assumed in Eq. (2). The relative contribution of gas-phase reactions

to the total ozone removal has been estimated for pine wood boards and polystyrene tile which emit very reactive unsaturated compounds (see details in section 4.1).

3. Results

3.1. Repeatability of the method

The repeatability of the method has been evaluated through six similar experiments on pine wood board 3. Pine wood board was chosen for repeatability evaluation because this product presented high ozone removal rates and ozone removal on pine wood quickly reached constant values. Experiments were conducted at $38\% \pm 1\%$ RH and 165 ± 1 ppb incoming ozone. All uncertainties presented in this paper were calculated at 95% confidence level with a Student test. The mean ozone concentration measured under steady-state conditions at the test chamber outlet was 20 ± 1 ppb corresponding to $88\% \pm 2\%$ ozone removal. The ozone deposition velocity on pine wood board 3 calculated using Eq. (2) was $0.142 \pm 0.033 \text{ cm s}^{-1}$. The analytical uncertainty associated with SER_a measurements was estimated at 20%. Therefore, the experimental method appeared as repeatable allowing the comparison of ozone interactions on different building products.

3.2. Ozone removal on building products

The ozone deposition on the empty experimental setup, mainly made of glass, is limited. The ozone removal on glass calculated at 160 ± 2 ppb ozone (1%) was lower than the experimental uncertainty of the method (2%, see previous section). Calculated ozone deposition velocities on glass ranged from 0.00007 to $0.00016 \text{ cm s}^{-1}$. In our experimental conditions, all tested products significantly removed ozone. The ozone removal exhibits two types of profile. For a first group of products, including paint, linoleum and PVC floorings, two carpets (rubber and bitumen backing) and polystyrene tile, the ozone removal was high in the first hours of the experiments and decreased before reaching a constant value. In the second group of materials, including carpet with PVC backing, gypsum board, wall papers and pine wood boards, the ozone removal was globally higher than for other products and quickly reached a constant value. Same kind of ozone removal profiles have been observed by Klenø et al. (2001). As examples, ozone removal profiles of linoleum, PVC flooring, carpet with bitumen backing, gypsum board and pine wood board 1 are illustrated on Figure 1.

Figure 1

Ozone deposition velocities on glass and on the fourteen tested products calculated using Eq. (2) are presented in Table 1. All calculations were made when steady-state condition was reached (between 30 and 40 hours after introduction of the product in the test chamber) as attested by slopes of ozone concentrations versus time close to zero. Measured ozone deposition velocities on the fourteen different building products ranged from 0.003 cm s^{-1} (paint on polyester film) to 0.108 cm s^{-1} (pine wood board 1).

Ozone deposition velocities reported in this study are in agreement with measured or modeled results for carpets (Morrison and Nazaroff, 2000; 2002b) and with data compiled by Grøntoft and Raychaudhuri (2004). Results from our experiments are also in agreement with similar experiments performed with the FLEC cell, although Klenø et al. (2001) reported ozone deposition velocities on unpainted gypsum board and carpet A (0.8 cm s^{-1} and 0.7 cm s^{-1} , respectively) one order of magnitude higher than our measurements. Ozone deposition velocities on different building products measured in this study are also comparable with deposition velocities estimated for indoor settings; see e.g. data compiled by Weschler (2000).

Table 1

3.3. Impact of ozone on products emissions

Primary emissions were characterized in the “reference line” of the experimental setup where building products have not been exposed to ozone. During the timeframe of those experiments (48 hours), we generally observed a decrease of primary emissions. However the dynamic behavior will not be discussed in detail here and emissions will be simply described using measurements made at 24 hours. In parallel, building products were exposed to ozone in the “ozone line” and secondary emissions have been identified by comparing emissions in both lines. All tested product showed different emissions when exposed to ozone. Table 2 summarizes specific emission rates of aldehydes measured by HPLC (formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, tolualdehyde, pentanal, hexanal) and by GC (heptanal, octanal, nonanal and decanal) for all tested products.

Table 2

In case of exposure to ozone, significant observed differences on emissions from tested products can be summarized as follows:

- Paint on polyester film: increased emissions of formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, benzaldehyde, hexanal, gamma-caprolactone and 1-pentanol.
- Linoleum: reduced emissions of 1-penten-3-ol, 2-pentanone, increased emissions of benzoic acid, propanoic acid and all measured aldehydes.
- PVC flooring: increased emissions of all measured aldehydes, high emissions of 2-butanone, 2-(2-butoxyethoxy)-ethanol, 2-ethylhexyl acrylate and 2-ethylhexanol not significantly modified by ozone.
- Carpet with rubber backing: increased emissions of tolualdehyde, C₅ to C₁₀ n-aldehydes and 2-nonenal.
- Carpet with textile backing: reduced emissions of 4-phenylcyclohexene and unidentified C₁₂ alkene, increased emissions of tolualdehyde and C₆ to C₁₀ n-aldehydes.
- Carpet with bitumen backing: higher emissions of 2-butanone, acetaldehyde and C₅ to C₁₀ n-aldehydes.
- Carpet with PVC backing: increased emissions of all aldehydes measured by HPLC (GC measurements not performed).
- Polystyrene tile: reduced emission of styrene, increased emissions of formaldehyde, benzaldehyde and benzoic acid.
- Gypsum board: increased emissions of benzaldehyde (GC measurements not performed).
- Wall paper 1: higher emissions of all measured aldehydes.
- Wall paper 2: higher emissions of all measured aldehydes.
- Pine wood 1: increased emissions of propionaldehyde and hexanal (GC measurements not performed).
- Pine wood 2: reduced emissions of α -pinene, β -pinene, α -terpineol, increased emissions of propionaldehyde, benzaldehyde, C₅ to C₁₀ n-aldehydes and mix of 2-nonenal, 4-nonenal and 6-nonenal.
- Pine wood 3: reduced emissions of α -pinene, α -terpineol, β -pinene, d-limonene, terpinolene, longifolene, caryophyllene oxide, increased emissions of propionaldehyde, benzaldehyde, C₅ to C₉ n-aldehydes.

4. Discussion

4.1. Contribution of gas-phase reactions to the ozone removal on pine wood and polystyrene

The relative contribution of gas-phase reactions to the ozone removal has been estimated for pine wood boards and for the polystyrene tile. Reactive unsaturated compounds identified in emissions and considered for calculation in Eq. (2) were α -pinene, β -pinene, limonene, longifolene and terpinolene for pine wood boards and styrene for polystyrene tile. Corresponding k_i constants were taken from compilation by Nazaroff and Weschler (2004). The relative contribution of gas-phase reactions to the global ozone removal was estimated by comparing deposition velocities calculated with $\sum_i k_i \cdot C_{VOCi} = 0$ in Eq. (2) (ozone removal only by

surface reactions) with deposition velocities calculated including $\sum_i k_i \cdot C_{VOCi}$ in Eq. (2) (ozone removal by

surface and gas-phase reactions). This contribution can be more important than estimated from this calculation since other reactive compounds may be involved in gas-phase reactions.

For the 48 hours experiment on pine wood board 3, the ozone deposition velocity calculated including contribution of gas-phase reactions was $0.056 \pm 0.041 \text{ cm s}^{-1}$. Without this contribution, the ozone deposition velocity would be $0.082 \pm 0.051 \text{ cm s}^{-1}$. Therefore we estimated a 32% relative contribution of gas-phase reactions to the total ozone removal on pine wood board 3. Depending on RH and on ozone concentration, the contribution of gas-phase reactions to the ozone removal on pine wood board 3 ranged from 9% to 32% (see following sections). On pine wood board 2, this contribution is only 5% due to low emissions of terpenes. Since GC measurements have not been performed on pine wood board 1, the contribution of gas-phase

reactions has been estimated at 10% for calculation of the ozone deposition velocity. On the polystyrene tile, the relative contribution of gas-phase reaction of ozone with styrene was only 2% of the ozone removal.

4.2. Influence of the ozone concentration on the ozone deposition velocity on pine wood

To document the influence of ozone concentration corresponding deposition velocity, twelve “short experiments” were conducted on pine wood board 3 at 23 ± 2 °C and $40 \pm 5\%$ RH. The measured ozone deposition velocities on pine wood were respectively 0.553 ± 0.192 cm s⁻¹ at 33 ± 1 ppb ozone, 0.203 ± 0.184 cm s⁻¹ at 92 ± 1 ppb ozone and 0.142 ± 0.036 cm s⁻¹ at 168 ± 1 ppb, the highest incoming ozone concentration (Figure 2). Conversely, the relative contribution of gas-phase reactions to ozone removal increased with increasing ozone concentrations. This contribution was 9%, 14% and 17%, respectively, for the three incoming ozone concentrations.

The observation of decreasing ozone deposition velocities with increasing ozone concentrations supports the hypothesis that surface reactions are the predominant mechanism for ozone removal on building products. Potential sites for ozone reactions are limited and determined by the microphysical and chemical properties of the surface of each material: the higher the ozone concentration, the faster the saturation of potential reaction sites and the lower the ozone deposition velocity at steady-state. After saturation of potential sites for reactions, the relative contribution of gas-phase reactions is increasing with increasing ozone concentrations.

Figure 2

4.3. Influence of RH on the ozone deposition velocity on pine wood

The influence of RH (ranging from 30% to 50%) on the ozone deposition velocity has been documented through twelve “short experiments” on pine wood board 3 at 23 ± 2 °C and 165 ± 5 ppb ozone. Measured ozone deposition velocities on pine wood were respectively 0.141 ± 0.036 cm s⁻¹ at $32 \pm 1\%$ RH, 0.142 ± 0.033 cm s⁻¹ at $38 \pm 1\%$ RH and 0.056 ± 0.041 cm s⁻¹ at $50 \pm 1\%$ RH (Figure 3).

The observation of decreasing ozone deposition velocities with increasing RH is an indication of competition between reaction of ozone and adsorption of water on the material surface. Grøntoft et al. (2004) reported such decrease of ozone deposition velocities with increasing RH for different products before one mono-layer of adsorbed water was formed on the material. After formation of one mono-layer of water, ozone deposition velocities were increasing with increasing RH due to decomposition of ozone in adsorbed water (Grøntoft et al., 2004).

Figure 3

4.4. Potential for ozone removal of different products and implications for indoor air quality

Measured ozone deposition velocities were different depending on types of products but also between products of same type. For flooring materials, ozone deposition velocities on linoleum (0.011 cm s⁻¹) and PVC flooring (0.025 cm s⁻¹) were significantly lower than on carpets ($0.039 - 0.077$ cm s⁻¹), presumably because of higher specific surfaces of carpeting available for reactions with ozone and different chemical constituents of the materials. The deposition velocity of ozone on unpainted gypsum board (no paper coating) was relatively high (0.069 cm s⁻¹) since this material is very porous. Gypsum boards are widely used indoors for partition walls but they never remain uncovered. Lower deposition velocities were reported for painted gypsum boards than for unpainted boards (Klenø et al., 2001) and one could hypothesize that painting rough and porous surfaces will significantly reduce available surface for reactions with ozone. Wall papers are also frequently used for decoration and the two tested wall papers showed higher ozone deposition velocities (0.082 cm s⁻¹) than the gypsum board. Within the same type of products, ozone deposition velocities can also vary by a factor of 2 as attested by measurements on the three different tested pine wood boards. Therefore the selection of building products for indoor settings can result in different potential conditions for ozone removal.

As a consequence of different ozone removal potential, secondary emissions varied largely between different types of building products. Reaction products of the four tested carpets exposed to ozone were mainly C₅ to C₁₀ n-aldehydes suggesting that major governing mechanisms of ozone reaction with carpets are surface reactions with constituents or compounds adsorbed on materials (Weschler et al., 1992; Weschler, 2000; Morrison and Nazaroff, 2002). Nevertheless, gas-phase reaction products such as 2-butanone and acetaldehyde were also identified in secondary emissions from carpet with bitumen backing (Weschler et al., 1992; Morrison and Nazaroff, 2002). Wall papers also mainly exhibited C₅ to C₁₀ n-aldehydes secondary emissions even if they appeared as a significant source of formaldehyde when exposed to ozone. Ozone surface reactions on the material surface were presumably the most important ozone removing mechanism. Nevertheless, ozone gas-phase reactions with specific VOC also occurred as attested by typical gas-phase reactions products such as formaldehyde and benzaldehyde emitted by linoleum and polystyrene or benzaldehyde and hexanal emitted by

pine wood (Weschler, 2000). Occurrence of ozone-initiated gas-phase reactions was supported by the coinciding reduction of unsaturated compounds emitted by those products. In particular, when exposed to ozone, linoleum showed reduced emissions of 1-penten-3-ol, polystyrene showed reduced emissions of styrene and pine wood exhibited lower emissions of several terpenes. Organic acids were also detected in secondary emissions from linoleum (propanoic acid) and polystyrene tile (benzoic acid) suggesting further oxidation of corresponding aldehydes. The reaction of ozone on gypsum board was different than on the other tested products because even if gypsum significantly removed ozone, emissions were not significantly modified. This observation is consistent with similar observations reported by Hubbard et al. (2005) which suggested a catalytic destruction of ozone at the surface of gypsum.

The selection of building products for indoor settings will therefore result in different potential conditions for ozone removal, and subsequently for secondary emissions. As an example, the installation of three high ozone removing products tested in this study (carpet with rubber backing, pine wood board 3 and polystyrene tiles) in a test room of an experimental house (walls also partly in painted gypsum boards) resulted in 80% to 95% removal when outdoor ozone was transferred indoors. In this case, indoor air quality was also significantly deteriorated by secondary emissions and daily peaks of ozone-initiated reaction products (formaldehyde, hexanal) were observed in the test room after every outdoor ozone summer photochemical episode (Nicolas et al., 2005).

5. Conclusions

This study provides additional evidence of the potential of several commonly used building products to significantly remove ozone. The ozone removal rate on the tested products is ranging from 8% (paint on polyester film), 25% to 40% on solid floorings (linoleum and PVC), 50% to 70% on carpets, 70% on unpainted gypsum board and wall papers and up to 80% on pine wood. The ozone removal on indoor surfaces is associated with secondary emissions of several aldehydes: mainly formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde and C₅ to C₁₀ n-aldehydes. Therefore, ozone-induced reactions in indoor setting where products presenting an important ozone removal potential are installed will enhance secondary emissions of aldehydes which are known odorous, irritant and harmful substances (e.g., formaldehyde) and as such, will negatively impact indoor air quality.

Control of primary emissions of new and unused building products can be achieved by routine testing and identification of low emission materials can be attested by labeling schemes. During their life in use, building materials will be exposed to gaseous compounds, will be cleaned using several different products, will be subject to ageing, etc. Since secondary emissions can be associated with most of those interactions or transformations, it may be unrealistic to control and select building products on the basis of secondary emissions characterization. In order to limit ozone-induced secondary emissions, the most efficient prevention action is probably based on the control of specific indoor sources (laser printers, photocopiers, air purifiers) and on the limitation of outdoor ozone penetration using “intelligent” ventilation systems, i.e. systems that efficiently remove ozone without inherently producing secondary pollutants.

Acknowledgements

This work has been supported by CSTB and French Ministry of Environment through 02-04-002 grant from Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) in the framework of PRIMEQUAL 2 program.

References

- AIRPARIF, 2005. Bilan de la qualité de l'air en 2004 en Ile-de-France, http://www.airparif.asso.fr/airparif/pdf/Bilan_paris_idf.pdf.
- Aoki, T., Tanabe, S., Funaki, R., Tanaka, H., Nakagawa, T., Kihara, I., Shibue, T., 2005. Generation of sub-micron particles and secondary emissions from building materials by ozone reaction. Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate: Indoor Air 2005, 1552-1556.
- Fiedler, N., Laumbach, R., Kelly-McNeil, K., Lioy, P., Fan, Z.H., Zhang, J., Ottenweller, J., Ohman-Strickland, P., Kipen, H., 2005. Health effects of a mixture of indoor air volatile organics, their ozone oxidation products, and stress. *Environmental Health Perspectives* 113, 1542-1548.
- Grøntoft, T., 2002. Dry deposition of ozone on building materials. Chamber measurements and modelling of the time-dependent deposition. *Atmospheric Environment* 36, 5661-5670.
- Grøntoft, T., Raychaudhuri, M.R., 2004. Compilation of tables of surface deposition velocities for O₃, NO₂ and SO₂ to a range of indoor surfaces. *Atmospheric Environment* 38, 533-544.
- Grøntoft, T., Henriksen, J.F., Seip, H.M., 2004. The humidity dependence of ozone deposition onto a variety of building surfaces. *Atmospheric Environment* 38, 59-68.

- Hubbard, H., Poppendieck, D., Ward, M., Weschler, C.J., Corsi, R.L., 2005. Extreme heterogeneous oxidation chemistry (EHOC): Reaction kinetics and product formation. *Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate: Indoor Air 2005*, 2361-2365.
- Klenø, J.G., Clausen, P.A., Weschler, C.J., Wolkoff, P., 2001. Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell. *Environmental Science & Technology* 35, 2548-2553.
- Knudsen, H.N., Nielsen, P.A., Clausen, P.A., Wilkins, C.K., Wolkoff, P., 2003. Sensory evaluation of emissions from selected building products exposed to ozone. *Indoor Air* 13, 223-231.
- Morrison, G.C., Nazaroff, W.W., 2000. The rate of ozone uptake on carpets: Experimental studies. *Environmental Science & Technology* 34, 4963-4968.
- Morrison, G.C., Nazaroff, W.W., 2002a. Ozone interactions with carpet: Secondary emissions of aldehydes. *Environmental Science & Technology* 36, 2185-2192.
- Morrison, G.C., Nazaroff, W.W., 2002b. The rate of ozone uptake on carpet: mathematical modeling. *Atmospheric Environment* 36, 1749-1756.
- Nazaroff, W.W., Weschler, C.J., Corsi, R.L., 2003. Indoor air chemistry and physics. *Atmospheric Environment* 37, 5451-5453.
- Nazaroff, W.W., Weschler, C.J., 2004. Cleaning products and air fresheners: Exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 38, 2841-2865.
- Nicolas, M., Ramalho, O., Maupetit, F., 2003. Experimental study of reactions between ozone and building products. *Proceedings of the 7th International Conference Healthy Buildings 2003*, Vol. 2, 343-348.
- Nicolas, M., Ramalho, O., Maupetit, F., 2005. A preliminary field study of indoor chemistry. *Proceedings of the 10th International Conference on Indoor Air Quality and Climate: Indoor Air 2005*, 1739-1743.
- Sarwar, G., Corsi, R., Allen, D., Weschler, C.J., 2003. The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence. *Atmospheric Environment* 37, 1365-1381.
- Weschler, C.J., Hodgson, A.T., Wooley, J.D., 1992. Indoor chemistry: Ozone, volatile organic compounds and carpets. *Environmental Science & Technology* 26, 2371-2377.
- Weschler, C.J., 2000. Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry. *Indoor Air* 10, 269-288.
- Weschler, C.J., 2004. New directions: Ozone-initiated reaction products indoors may be more harmful than ozone itself. *Atmospheric Environment* 38, 5715-5716.
- Wolkoff, P., Clausen, P.A., Wilkins, C.K., Nielsen, G.D., 2000. Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures. *Indoor Air* 10, 82-91.

Table 1. Ozone deposition velocities on glass and on the 14 tested building products

Products	n	A _{bp} (m ²)	RH (%)	C _{nobp} (ppb)	C _{bp} (ppb)	Slope (ppb min ⁻¹)	Mean ozone removal	k _{dbp} (cm s ⁻¹)
Glass (empty test chamber)	1	0.38	48 ± 1	106 ± 1	105 ± 2	0.002 ± 0.24	1 %	0.00007
Glass (empty test chamber)	1	0.38	52 ± 1	160 ± 2	159 ± 1	-0.001 ± 0.23	1 %	0.00016
Paint on polyester film	1	0.14	52 ± 1	124 ± 2	114 ± 1	0.000 ± 0.01	8 %	0.003
Linoleum	1	0.16	52 ± 1	131 ± 2	101 ± 1	-0.00003 ± 0.01	23 %	0.011
PVC flooring	1	0.16	52 ± 1	155 ± 1	93 ± 1	0.0001 ± 0.01	40 %	0.025
Carpet / rubber backing	1	0.16	52 ± 1	219 ± 3	105 ± 3	0.0003 ± 0.01	52 %	0.039
Carpet / textile backing	1	0.16	48 ± 1	106 ± 1	40 ± 1	-0.00001 ± 0.02	62 %	0.058
Carpet / bitumen backing	1	0.16	52 ± 1	131 ± 2	42 ± 1	-0.00001 ± 0.01	68 %	0.076
Carpet / PVC backing	1	0.16	47 ± 1	126 ± 3	40 ± 1	0.001 ± 0.16	68 %	0.077
Polystyrene tile	1	0.17	52 ± 1	232 ± 2	187 ± 2	0.006 ± 0.30	19 %	0.008
Gypsum board	1	0.22	48 ± 1	109 ± 1	30 ± 1	-0.00001 ± 0.02	72 %	0.069
Wall paper 1	1	0.16	51 ± 1	123 ± 2	38 ± 1	-0.00004 ± 0.01	69 %	0.081
Wall paper 2	1	0.16	52 ± 1	116 ± 2	36 ± 1	-0.004 ± 0.49	69 %	0.082
Pine wood board 1	1	0.17	47 ± 1	109 ± 1	23 ± 1	0.0003 ± 0.03	78 %	0.108 ^a
Pine wood board 2	1	0.17	48 ± 1	129 ± 2	40 ± 1	0.0001 ± 0.01	69 %	0.069
Pine wood board 3	3	0.25	50 ± 1	167 ± 1	38 ± 2	0.04 ± 0.31	77 ± 11 %	0.056 ± 0.041
Pine wood board 3	3	0.25	41 ± 1	33 ± 1	1 ± 1	0.00 ± 0.26	96 ± 2 %	0.553 ± 0.157
Pine wood board 3	3	0.25	41 ± 1	92 ± 1	9 ± 1	0.01 ± 0.20	91 ± 6 %	0.203 ± 0.184
Pine wood board 3	6	0.25	38 ± 1	165 ± 1	20 ± 1	0.01 ± 0.41	88 ± 2 %	0.142 ± 0.033
Pine wood board 3	3	0.25	32 ± 1	157 ± 1	16 ± 1	0.02 ± 0.25	90 ± 2 %	0.141 ± 0.036

Symbols: n: number of experiments, A_{bp}: exposed surface, C_{nobp}: mean ozone concentration at test chamber inlet ± standard deviation, C_{bp}: mean ozone concentration at test chamber outlet ± standard deviation, slope: mean slope of C_{bp} versus time ± standard deviation, k_{dbp}: ozone deposition velocity ± 95% confidence interval (Student test)

^a: contribution of gas-phase reactions estimated at 10%

Table 2. Area specific emission rates (in $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$) of aldehydes at 24 hours in the “reference line” (Ref.) and in the “ozone line” (O_3)

Products	Formaldehyde		Acetaldehyde		Propionaldehyde		Benzaldehyde		Tolualdehyde	
	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3
Paint on polyester film	11.0	23.8	35.2	54.8	42.0	89.1	4.8	18.7	9.0	15.3
Linoleum	1.8	5.5	10.2	16.4	16.9	25.5	2.2	17.9	8.0	17.1
PVC flooring	1.7	7.1	1.4	4.1	0.5	2.5	12.3	13.9	1.0	17.7
Carpet / rubber backing	8.6	10.6	2.0	3.1	0.3	2.0	5.4	5.6	2.0	10.3
Carpet / textile backing	7.0	10.0	5.8	6.8	0.5	0.8	1.9	1.4	1.6	4.1
Carpet / bitumen backing	6.9	10.7	2.1	4.2	0.4	0.8	2.1	2.4	2.8	12.7
Carpet / PVC backing	24.6	35.3	4.1	7.1	0.5	2.8	3.9	5.6	2.7	2.2
Polystyrene tile	0.5	14.3	1.8	1.7	0.1	0.1	7.2	38.8	1.6	1.5
Gypsum board	17.8	17.3	2.1	3.1	0.2	0.4	0.2	2.0	0.5	0.3
Wall paper 1	5.4	12.8	1.2	3.3	0.1	1.0	0.9	1.2	0.5	9.2
Wall paper 2 ^a	4.1	40.6	1.2	4.5	0.1	1.2	0.5	2.8	0.5	7.6
Pine wood board 1	20.9	22.9	7.3	8.3	0.7	1.6	1.9	1.1	7.4	1.5
Pine wood board 2	25.6	23.7	7.6	6.0	2.4	9.3	1.7	8.9	18.8	6.7
Pine wood board 3 ^b	11.1	15.3	5.9	3.9	0.8	2.8	19.9	34.5	4.6	9.1

Products	Pentanal		Hexanal		Heptanal		Octanal		Nonanal		Decanal	
	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3	Ref.	O_3
Paint on polyester film	71.0	88.5	310.7	416.7	27.0	25.5	36.0	40.5	43.5	61.5	n.d.	n.d.
Linoleum	6.4	8.4	10.3	14.5	4.3	3.1	7.1	6.6	8.6	16.6	2.3	3.8
PVC flooring	0.9	4.1	0.5	15.7	1.1	10.3	1.6	5.6	4.3	70.3	1.6	6.7
Carpet / rubber backing	1.6	3.1	0.5	3.0	0.9	5.3	1.8	4.5	2.5	18.0	1.4	4.7
Carpet / textile backing	1.8	2.1	0.9	2.9	n.d.	2.9	0.8	3.6	2.8	21.0	0.9	6.8
Carpet / bitumen backing	1.2	3.0	0.8	3.3	n.d.	n.d.	1.7	3.4	4.6	15.7	2.0	6.1
Carpet / PVC backing	6.4	8.0	0.7	7.0	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Polystyrene tile	27.5	34.3	0.7	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.3	5.0	1.3	3.8
Gypsum board	0.4	0.4	0.4	0.7	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Wall paper 1	0.8	3.4	4.1	22.7	1.1	4.8	0.7	3.9	1.6	27.8	2.0	10.6
Wall paper 2 ^a	0.1	2.7	0.4	13.1	0.8	2.6	0.6	1.9	1.1	14.3	1.4	7.0
Pine wood board 1	4.0	3.9	14.9	42.3	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.	n.m.
Pine wood board 2	17.3	7.6	16.7	52.2	1.2	3.7	4.3	5.6	7.8	71.1	4.1	7.8
Pine wood board 3 ^b	6.9	24.7	37.6	174.3	2.2	4.6	5.7	9.7	5.9	74.8	2.4	2.5

Symbols: nm: not measured, nd: not detected

^a: measurements at 48 hours, ^b: measurements at 40 % RH,

Figure 1. Ozone removal profiles for linoleum, PVC flooring, unpainted gypsum board and pine wood board 1 at 23 ± 2 °C and $50 \pm 5\%$ RH. Products are introduced in the test chamber at time = 0.

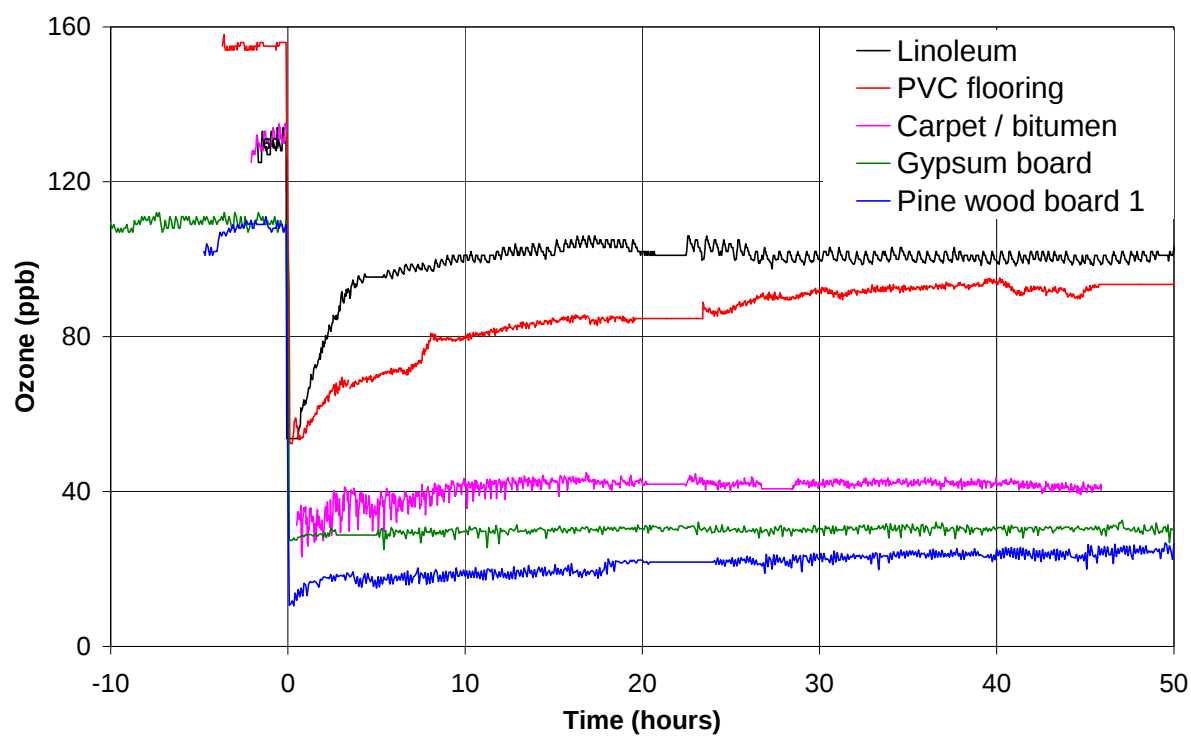


Figure 2. Ozone deposition velocities on pine wood board 3 as a function of incoming ozone concentration at $40 \pm 5\%$ RH.

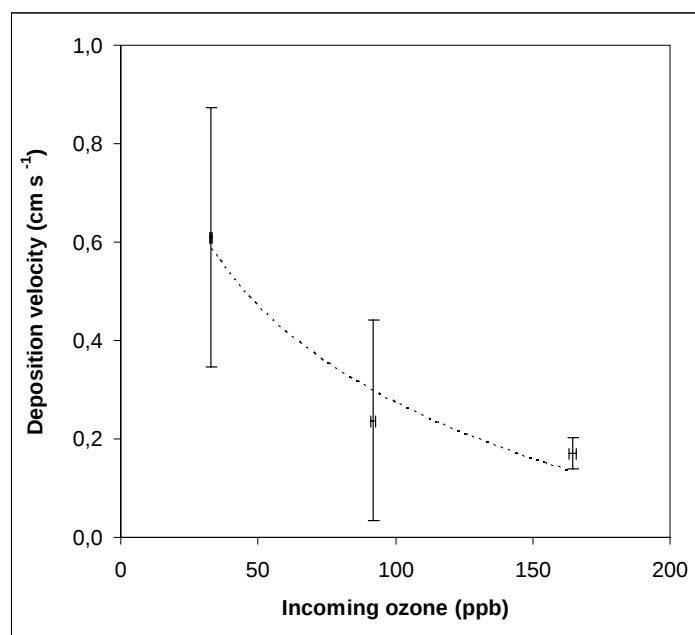
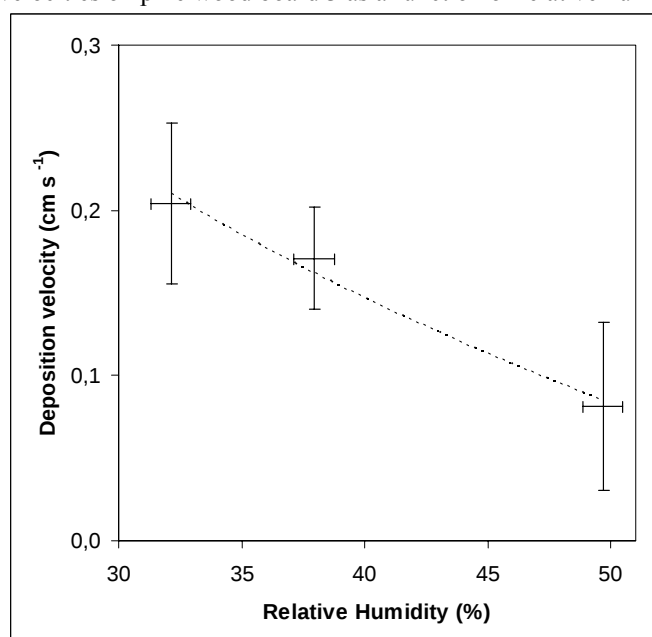


Figure 3. Ozone deposition velocities on pine wood board 3 as a function of relative humidity at 165 ± 5 ppb ozone.



Annexe 11 : Ozone et huiles essentielles



INDOOR AIR 2005
Beijing, China, September 4-9 2005

POTENTIAL INTERACTIONS BETWEEN OZONE AND ESSENTIAL OILS USED INDOORS

M. NICOLAS¹, O. RAMALHO¹, F. MAUPETIT^{1*}, M.C. PIBIRI², C.A. ROULET²

1 : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), Marne-la-Vallée, France

2 : Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), Lausanne, Switzerland

OBJECTIVES

Potential interactions between ozone and essential oils which can be used indoors, e.g. for their odorant and/or antimicrobial properties, were studied in an experimental setup.

METHODS

A glass plate containing an essential oil selected for its bactericidal properties was placed in the mixing chamber of an experimental setup developed for the characterization of reactions between ozone and building products (see Nicolas *et al.*, Indoor Air 2005 conference, for more details on the setup).

Table 1: Test parameters selected for the experiment

test parameters	selected conditions
Mixing chamber volume	17 l
Reaction chamber volume	17 l
Air flow rate	3.4 l.min ⁻¹
Temperature	23 ± 1 °C
Relative humidity	50 ± 5 %
Injected ozone concentration	250 ± 10 µg.m ⁻³
Test duration	24 hours

The volatile fraction of the essential oil is firstly characterized without ozone. Then, the essential oil is exposed to ozone (250 ± 10 µg.m⁻³) generated using pure O₂ through UV light. Formaldehyde and VOC are measured according to ISO 16000-3 and ISO 16000-6, respectively. Sub-micron particles are monitored with a condensation nuclei counter (TSI, 3007).

EMISSIONS OF THE ESSENTIAL OIL

Reflecting the essential oil composition, stable concentrations of VOC are measured prior to introduction of ozone. Major identified VOC are p-cymene, gamma-terpinene, carvacrol, longifolene, 1-octen-3-ol, alpha-terpinene and beta-pinene. Formaldehyde and carbonyl compounds concentrations are rather low, as well as sub-micron particles (Figure 2, left part).

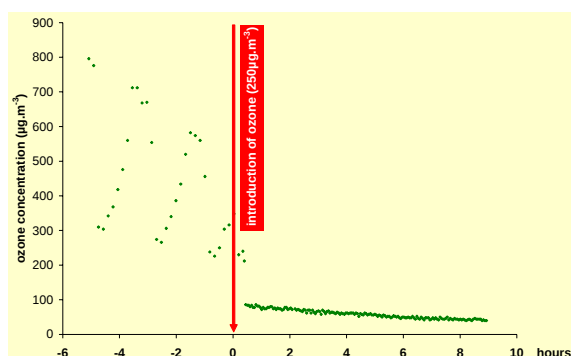


Figure 1: Ozone concentration (µg.m⁻³) in the test chamber outlet

INTERACTIONS WITH OZONE

When ozone is introduced in the setup, we observed a drastic change for almost all measured compounds.

First, we notice a decrease of ozone concentration (down to 50-100 µg.m⁻³) in the test chamber outlet (Figure 1, right part) indicating the occurrence of ozone-induced reactions. On the opposite, sub-micron particles are produced (up to 100000-200000 particles.cm⁻³) almost instantaneously after injection of ozone in the setup (Figure 2).

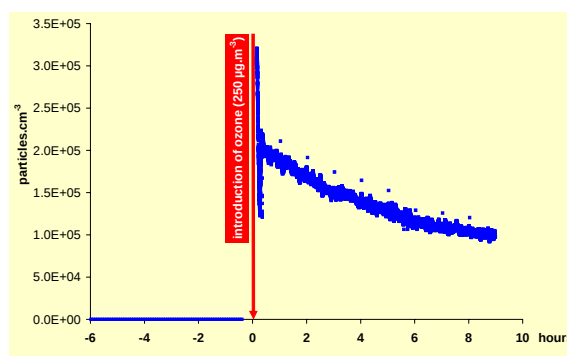


Figure 2: Sub-micron particles during the experiment (particles.cm⁻³)

VOC and aldehyde concentrations are also significantly modified when the essential oil is exposed to ozone: terpene and unsaturated compounds concentrations are lower while aldehyde concentrations (e.g. formaldehyde) are enhanced (Figure 3).

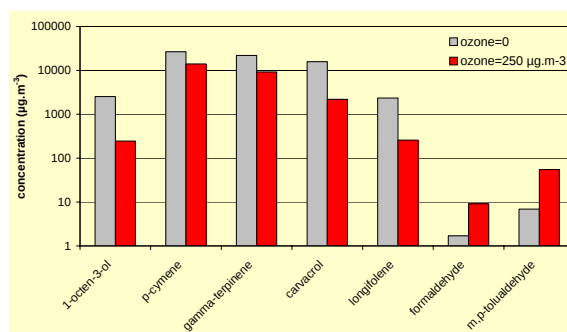


Figure 3: Concentrations of major identified compounds emitted by the essential oil not exposed or exposed (2 hours) to ozone (notice the log scale)

CONCLUSIONS

Essential oils are a source of terpene compounds which can easily react indoors with ozone causing the apparition of reaction products such as formaldehyde and sub-micron particles.

Similar conclusions were drawn from another experiment conducted at a lower ozone concentration (60 µg.m⁻³).

The occurrence of ozone-induced reactions under realistic conditions will depend on the concentrations of reactants really found indoors: terpenes (several other sources generally present) and ozone (relatively low without specific sources), and on the way to use (mode, frequency) essential oils.

Annexe 12 : Quelques chiffres...

Nombre d'analyses effectuées pour l'étude

Méthode d'analyse	Analyse GC/MS (Tenax TA)	Analyse GC/MS (dérivation)	Analyse HPLC (DNPH)
Durée de l'analyse (minutes)	90	40	50
Durée du traitement (minutes)	60	60	30
Nombre total d'analyses	1150	100	1200

- 16 matériaux testés
- 3 campagnes de mesures
- 7 nuits dans la maison expérimentale MARIA
- 6 nuits au laboratoire
- 3 encadrements de stagiaires
- 1 publication acceptée dans *Atmospheric Environment*
- 4 publications dans le cadre de conférences internationales
- 6 posters dans le cadre de conférences internationales et nationales
- 2 awards
- 1 participation au workshop 'Indoor Chemistry and Health' (2004, Santé Cruz)

