

OZONE ET ENVIRONNEMENTS

INTERIEURS

RAPPORT FINAL

CSTB
Département Développement Durable
Division Santé et Bâtiment
84, avenue Jean Jaurès – Champs-sur-Marne
F-77421 Marne-la-Vallée cedex 2
Responsable des travaux : François MAUPETIT
Téléphone : 01 64 68 82 66

DDD/SB – 2003-34

6 août 2003

OZONE ET ENVIRONNEMENTS INTERIEURS

OZONE AND INDOOR ENVIRONMENTS

Mélanie NICOLAS, Olivier RAMALHO, François MAUPETIT

Contrat ADEME n° 02.04.002

Date du contrat : 17 mai 2002

Durée du contrat : 14 mois

Responsable ADEME : Anne DUPUY d'UBY

Confidentialité : NON

Ces travaux font-ils suite à d'autres contrats financés par l'ADEME ? NON

RESUME

La qualité de l'air intérieur et son impact sanitaire potentiel, devient un sujet d'étude incontournable. En effet, en terme d'exposition de la population à de nombreux polluants, les environnements intérieurs apparaissent comme des milieux à étudier de façon spécifique.

L'ozone est rarement considéré comme polluant de l'air intérieur car, en l'absence de sources intérieures spécifiques, sa concentration est nettement inférieure à celle de l'ozone extérieur. Cependant, cette diminution d'ozone à l'intérieur des locaux résulte de réactions entre l'ozone et les espèces chimiques présentes mais également entre l'ozone et les surfaces intérieures. Ces réactions conduisent à la formation des composés irritants qui dégradent l'air intérieur et sont susceptibles d'avoir un impact sur la santé des occupants.

L'objectif de ce travail de recherche consiste à mettre au point un banc d'exposition à l'ozone des produits de construction en s'inspirant des techniques de chambres d'essai d'émission, à étudier les phénomènes d'élimination de l'ozone au contact de différents produits et de modification des émissions chimiques de ces produits en cas d'exposition à l'ozone.

Douze séries d'expériences ont été réalisées sur différents produits de construction (quatre moquettes, un revêtement de sol PVC et un linoléum, deux papiers peints, une peinture, un carreau de plâtre, un lambris en pin brut et une dalle de plafond) exposés ou non à l'ozone pendant plusieurs jours.

Ces expériences montrent clairement l'élimination de l'ozone au contact des différents produits testés avec des abattements compris entre 7 et 75 % des concentrations d'entrée en ozone. Ainsi, l'ozone est moins réactive sur la peinture et le revêtement de sol en linoléum alors qu'elle est particulièrement réactive sur le lambris en pin brut, le carreau de plâtre, les papiers peints et les moquettes.

Par ailleurs, ces premières expériences ont également mis en évidence une modification des émissions chimiques des produits de construction exposés à l'ozone.

Les modifications des émissions primaires ont été montrées pour la moquette envers textile, le linoléum et la dalle de plafond. Dans ces trois cas, nous avons constaté des diminutions des concentrations de certains composés présentant tous des doubles liaisons carbone-carbone insaturées, suggérant une réaction de l'ozone sur ces liaisons.

D'autre part, des émissions secondaires ont été mises en évidence pour la plupart des douze produits testés. Les sous-produits réactionnels identifiés sont principalement des aldéhydes et notamment l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le décanal, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Ces observations en accord avec la littérature suggèrent que le banc conçu dans le cadre de ce travail de recherche est un outil pertinent pour étudier les mécanismes réactionnels de l'ozone sur les produits de construction et, d'une manière plus générale, pour caractériser l'impact potentiel de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur.

SOMMAIRE

RESUME	3
SOMMAIRE	4
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1. OZONE ET AIR INTERIEUR : BIBLIOGRAPHIE	2
1. LA QUALITE DE L' AIR INTERIEUR.....	2
1.1. <i>L'air intérieur</i>	2
1.2. <i>La pollution chimique</i>	2
2. L'OZONE.....	3
2.1. <i>L'ozone stratosphérique</i>	3
2.2. <i>L'ozone troposphérique</i>	3
2.3. <i>Impacts</i>	4
3. SOURCES D'OZONE DANS L' AIR INTERIEUR.....	4
3.1. <i>Sources fixes de production</i>	5
3.2. <i>Transfert depuis l'extérieur</i>	5
3.3. <i>Ventilation</i>	5
4. PUIXS D'OZONE DANS L' AIR INTERIEUR.....	6
4.1. <i>Interactions en phase homogène</i>	6
4.2. <i>Interactions en phase hétérogène</i>	7
CHAPITRE 2. MISE AU POINT DU BANC D'EXPOSITION A L'OZONE DES PRODUITS DE CONSTRUCTION	9
1. DESCRIPTION DU BANC D'EXPOSITION A L'OZONE.....	9
1.1. <i>Schéma de synthèse</i>	9
1.2. <i>Détail du montage</i>	10
2. PRODUITS DE CONSTRUCTION.....	13
2.1. <i>Choix des produits de construction testés</i>	13
2.2. <i>Réalisation des éprouvettes d'essai</i>	13
3. CONDITIONS OPERATOIRES.....	14
4. METHODES D'ANALYSE.....	15
4.1. <i>Ozone</i>	15
4.2. <i>Aldéhydes par HPLC</i>	15
4.3. <i>Composés Organiques Volatils par TD/GC/MS/FID</i>	16
CHAPITRE 3. RESULTATS	17
1. ANALYSE DES RESULTATS.....	17
1.1. <i>Résultats des mesures d'ozone</i>	17
1.2. <i>Caractérisation des émissions des produits de construction exposés ou non à l'ozone</i>	20
2. INTERACTIONS ENTRE L'OZONE ET LES PRODUITS DE CONSTRUCTION TESTES.....	28
2.1. <i>Limites de l'étude</i>	28
2.2. <i>Comparaison des résultats obtenus avec les données de la littérature</i>	29
CONCLUSIONS	31
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	32
ANNEXES	36

INTRODUCTION

La qualité de l'air intérieur et son impact sanitaire potentiel, devient un sujet d'étude incontournable comme en témoigne la création de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, récemment lancé par le Secrétariat d'Etat au Logement, et dont l'organisation et la coordination scientifique ont été confiées au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment.

Ce constat s'appuie principalement sur deux points :

- Les progrès récents en matière d'isolation, d'économies d'énergie et de développement de produits de construction synthétiques ont permis de disposer de bâtiments plus confortables et plus économiques. Cependant, cela a également conduit dans les environnements intérieurs à des concentrations en polluants plus importantes qu'à l'extérieur. C'est par exemple le cas du benzène, du formaldéhyde et des aérobiocontaminants.
- D'autre part, dans le monde moderne et urbain, l'homme passe de 80 à 90 % de son temps dans des environnements intérieurs (notamment logement, locaux de travail, transports).

Ainsi, en terme d'exposition de la population à de nombreux polluants, les environnements intérieurs apparaissent comme des milieux à étudier de façon spécifique afin de caractériser les niveaux de pollution auxquels sont exposées les populations et d'identifier les sources étant à l'origine de cette pollution.

En période estivale, des pics de pollution sont très souvent observés. Le principal polluant photochimique responsable de ces événements est l'ozone. Les connaissances sur l'ozone dans l'air ambiant sont relativement avancées mais il n'en est pas de même pour l'ozone à l'intérieur des bâtiments. L'ozone est rarement considéré comme un polluant de l'air intérieur car, en l'absence de sources intérieures spécifiques, sa présence dans les environnements intérieurs est due au transfert de l'air ambiant par le système de ventilation. Cependant, la concentration intérieure de l'ozone est généralement nettement inférieure à celle de l'ozone extérieur. Cette diminution d'ozone à l'intérieur des locaux résulte de réactions entre l'ozone et les espèces chimiques présentes mais également entre l'ozone et les surfaces (meubler, revêtements de sols, de mur, de plafond, équipements, etc.). Ces réactions conduisent à la formation des composés irritants pouvant contribuer à dégrader la qualité de l'air intérieur.

L'objectif de ce travail de recherche consiste donc, dans un premier temps, à mettre au point un banc d'exposition à l'ozone des produits de construction en s'inspirant des techniques de chambres d'essai d'émission existantes. Ce dispositif doit permettre un contrôle des concentrations d'ozone et de composés organiques volatils entrée et en sortie du système. Dans un second temps, ce banc d'exposition sera utilisé pour étudier les interactions entre l'ozone et les produits de construction, leur influence sur les émissions de composés volatils et, d'une façon plus générale, leur impact sur la qualité de l'air intérieur.

Ce rapport final présente un point bibliographique sur l'ozone dans les environnements intérieurs et le principe retenu pour la mise au point du banc d'exposition à l'ozone des produits de construction. Ce rapport présente également les résultats de douze séries d'expériences sur des produits de construction différents (revêtements de sol, de murs et de plafond) exposés ou non à l'ozone pendant plusieurs jours. Le banc mis au point permet d'étudier les comportements respectifs de ces différents produits vis-à-vis de l'ozone ainsi que l'influence de l'ozone sur les émissions de ces produits de construction.

1. LA QUALITE DE L'AIR INTERIEUR

1.1. L'AIR INTERIEUR

L'air intérieur peut-être dit de qualité lorsqu'il est exempt de toute substance susceptible de nuire à la santé ou au confort des occupants, ou encore à l'intégrité du bâti [Kirchner *et al.*, 1999].

L'environnement intérieur dans les bâtiments à usage non industriel est un environnement dynamique, caractérisé par une grande variabilité des sources de pollution, de types d'espaces intérieurs ainsi que des conditions climatiques et de ventilation. Les principales sources de contamination sont les occupants eux-mêmes et leurs activités (fumée de tabac, cuisine, bricolage, nettoyage, etc.), les matériaux et produits de construction (revêtements de murs et de sol, peintures, matériaux d'isolation), ainsi que les équipements et les systèmes du bâtiment (air conditionné, ventilation, etc.). Des agents de pollution extérieure viennent s'ajouter à cette pollution endogène. Les sources qui contribuent à la pollution de l'air intérieur peuvent être soit des émissions continues, par exemple par les matériaux, soit des émissions discontinues, comme celles résultant des activités humaines [Cochet, 2001].

Tous ces éléments représentent des sources de polluants de l'air intérieur de différents types [Kirchner *et al.*, 1999]. Il peut s'agir de polluants biologiques comme les moisissures, les acariens ou les légionelles, de polluants physiques tels que l'amiante, les poussières et les particules, de polluants chimiques (monoxyde de carbone, oxydes d'azote, composés organiques volatils) ou radioactifs (radon).

1.2. LA POLLUTION CHIMIQUE

Les composés organiques volatils (COV) représentent le groupe le plus important de polluants chimiques rencontrés dans l'air intérieur [Wolkoff *et al.*, 1997 ; Wolkoff, 1998 ; Wolkoff et Nielsen, 2001]. Leur présence est principalement due aux activités humaines mais également aux émissions des produits de construction, du mobilier, des revêtements ainsi qu'à des processus biologiques (végétation, animaux), et au transfert depuis l'air extérieur [Brown *et al.*, 1994 ; Brown, 1999].

En général, les concentrations de COV rencontrées dans l'air intérieur sont supérieures à celles de l'air extérieur. Plus de 900 COV ont été détectés dans l'air intérieur et parmi ceux-ci, plus de 350 étaient présents en concentration supérieure à 1 ppb [Jones, 1999]. Suivant les différentes définitions considérées, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ne font pas partie des COV mais en raison de leur importance, ils sont souvent pris en compte dans la dénomination "COV" [Le Cloirec, 1998].

Certains de ces COV peuvent présenter un risque pour la santé humaine. Le tableau I présente très succinctement la cancérogénicité de certains COV fréquemment observés dans l'air intérieur.

Tableau I : Caractéristiques de quelques composés présentant un risque sanitaire [WHO, 2000]

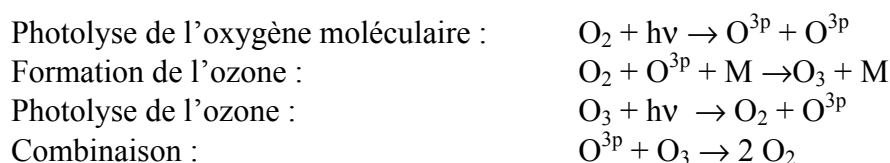
Composés	Concentration moyenne	Valeurs guides	Durée d'exposition	Toxicité
Toluène	5 à 150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 semaine	Cancérogène possible
Styrène	1 à 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	260 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	1 semaine	
Acétaldéhyde	5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	2 mg/m^3	24 heures	Cancérogène probable
Formaldéhyde	1 à 20 ng/m^3	100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	30 minutes	
Benzène	5 à 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Unité de risque = 4,4 à 7,5 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) ⁻¹		Cancérogène avéré

2. L'OZONE

A température ambiante et à pression atmosphérique, l'ozone est un gaz incolore ou bleuté s'il est observé sous une épaisseur suffisante. Du point de vue chimique, l'ozone peut se décomposer en oxygène de façon significative pour des concentrations fortes ou des températures élevées. Dans les concentrations rencontrées typiquement dans les ambiances intérieures, cette décomposition est négligeable.

2.1. L'OZONE STRATOSPHERIQUE

La stratosphère 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 :

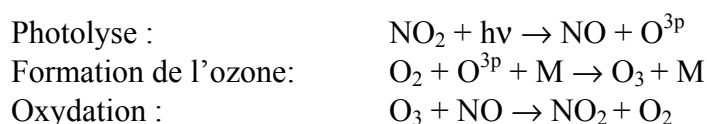


L'ozone ainsi formé représente environ 80 % du contenu global en ozone de l'atmosphère [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

2.2. L'OZONE TROPOSPHERIQUE

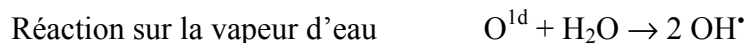
Dans la troposphère, l'ozone est un "polluant secondaire". Sa présence est le résultat de réactions chimiques et photochimiques intégrant des "polluants primaires" tels que les oxydes d'azote, le méthane et les hydrocarbures. La quantité d'ozone présente dans la troposphère est donc un indicateur d'une pollution photochimique importante. La concentration moyenne d'ozone dans la troposphère varie généralement de 5 à 50 ppb, suivant les saisons [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

Les radiations 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 . 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 molécule de NO_2 . Un équilibre 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 peroxytes provenant d'une oxydation par le radical hydroxyle OH• de polluants atmosphériques : le monoxyde de carbone, le méthane et les hydrocarbures.

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



Ce composé est le réactif le plus énergétique de la troposphère, capable d'oxyder la plupart des molécules organiques : c'est pourquoi il est appelé "le nettoyeur de l'atmosphère" [Finlayson-Pitts et Pitts, 2000].

2.3. IMPACTS

L'ozone est un irritant respiratoire pouvant provoquer des toux, des altérations pulmonaires ainsi que des irritations oculaires. Il augmente également la réaction inflammatoire des bronches et aggrave la maladie asthmatique [WHO, 2000]. L'ozone a aussi un effet néfaste sur la végétation et contribue à l'effet de serre ainsi qu'aux pluies acides.

A ce titre, l'ozone fait partie des polluants surveillés par les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air (AASQA) et pour lesquels il existe des seuils d'information et d'alerte destinés à la protection de la santé publique présentés dans le tableau II.

Tableau II : Seuils d'exposition à l'ozone [Décret 2002-213, 2002]

Seuils de protection		Seuil d'information	Seuil d'alerte
de la végétation	de la santé humaine		
Moyenne sur 24 heures = 65 µg/m ³	Moyenne sur 8 heures = 110 µg/m ³	Moyenne horaire	
	Moyenne sur 1 heure = 200 µg/m ³	= 180 µg/m ³	= 360 µg/m ³
Dans les conditions normales de température et de pression : 1ppb = 2 µg/m ³			
Moyenne sur 24 heures = 32,5 ppb	Moyenne sur 8 heures = 55 ppb	Moyenne horaire = 90 ppb	Moyenne horaire = 180 ppb
	Moyenne sur 1 heure = 100 ppb		

Une directive européenne de février 2002, applicable en septembre 2003, prévoit de ramener le seuil d'alerte à 240 µg/m³ [Parlement Européen et Conseil de l'Union Européenne, 2002].

Les pics de pollution à l'ozone interviennent principalement en période estivale (température élevée, absence de vent) et plus particulièrement en milieu d'après-midi. Par exemple, pour l'année 2001, le seuil d'information a été dépassé 7 fois pour l'agglomération parisienne avec un maximum d'ozone de 232 µg/m³ mesuré le 30 juillet à 14h45 [AIRPARIF, 2002].

3. SOURCES D'OZONE DANS L'AIR INTERIEUR

L'ozone rencontré dans les ambiances intérieures peut être produit par des équipements spécifiques ou provenir d'un transfert de l'air extérieur [Zhang et Liou, 1994].

3.1. SOURCES FIXES DE PRODUCTION

Deux modes de production d'ozone sont à distinguer [Allen *et al.*, 1978].

- Les purificateurs et ionisateurs d'air produisent de l'ozone directement ou indirectement lors de leur processus de purification de l'air. 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'étendent de 56 à 2 757 $\mu\text{g}/\text{h}$ pour les appareils impliqués, avec des concentrations maximales d'ozone mesurées dans la chambre d'essai de 10 à 240 ppb.
- L'ozone peut également résulter de l'utilisation de rayonnements UV ou laser, de décharges électrostatiques ou de hautes tensions électriques. Les équipements en cause sont les photocopieuses et les imprimantes laser [Leovic *et al.*, 1996 ; Lee *et al.*, 2001]. Une étude sur les émissions des photocopieurs a montré que la quantité d'ozone rejetée augmentait entre les périodes de maintenance [Leovic *et al.*, 1996]. Les émissions d'ozone de cinq photocopieurs différents ont été étudiées : les quantités variaient de 16 à 131 $\mu\text{g}/\text{copie}$ avant maintenance contre 1 à 4 $\mu\text{g}/\text{copie}$ après. Le taux d'émission moyen des appareils variait de 1,3 à 7,9 mg/h . Depuis peu, les fabricants ajoutent des systèmes de filtration tels que le charbon actif pour réduire la quantité d'ozone émise.

3.2. TRANSFERT DEPUIS L'EXTERIEUR

En l'absence de sources fixes de production, l'ozone rencontré à l'intérieur des locaux provient principalement d'un transfert de l'air extérieur. La quantité d'ozone provenant de l'air extérieur va dépendre des conditions climatiques telles que la température, le soleil et le vent ainsi que des paramètres géographiques et temporels (moment de la journée).

Les rapports journaliers de la concentration intérieure d'ozone sur la concentration extérieure (I/E) varient de 0,2 à 0,7 [Weschler, 2000]. Une campagne pilote menée à Paris à proximité du boulevard périphérique durant l'hiver 1999-2000 et l'été 2000, concernant le transfert de la pollution atmosphérique à l'intérieur des bâtiments, a mis en évidence un ratio I/E journalier moyen de 0,27 [Kirchner *et al.*, 2001]. Lors de la campagne estivale de cette étude, les concentrations moyennes journalières d'ozone enregistrées étaient de 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à l'intérieur de l'appartement et de 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans l'air ambiant (avec un maximum horaire de 128 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

3.3. VENTILATION

Le principe de la ventilation des locaux consiste à renouveler l'air des environnements intérieurs avec de l'air considéré comme propre mais provenant en fait de l'extérieur. La qualité de cet air extérieur est elle-même variable en fonction du lieu (zone urbaine ou rurale), de la saison et du moment de la journée.

La concentration d'ozone à l'intérieur augmente avec le taux de renouvellement d'air (TRA) [Weschler, 2000]. A titre d'exemple, 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 un TRA de 2 h^{-1} et de 0,55 pour un TRA de 4 h^{-1} , correspondant à une ventilation manuelle par ouverture des fenêtres [Kirchner *et al.*, 2001].

Des études effectuées aux États-unis révèlent des TRA compris entre 0,2 et 2 h^{-1} pour une valeur moyenne de 0,76 h^{-1} [Weschler, 2000]. De plus, le TRA est généralement plus important en été qu'en hiver, ce qui correspond à la période où les concentrations d'ozone sont les plus fortes dans l'air extérieur.

Lors de la campagne pilote de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur [Kirchner *et al.*, 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 variaient de 0,8 à 2,4 h⁻¹.

4. PUIITS D'OZONE DANS L'AIR INTERIEUR

De manière générale, les rapports I/E des concentrations d'ozone sont toujours inférieurs à 1, valeur caractéristique d'un polluant non réactif. Il existe donc des puits d'ozone significatifs dans les environnements intérieurs, réactions en phases homogène et/ou hétérogène, qui vont concurrencer le TRA de l'environnement considéré [Weschler et Shields, 2000].

4.1. INTERACTIONS EN PHASE HOMOGENE

L'ozone peut réagir avec beaucoup de substances chimiques, assez rapidement pour modifier sa concentration dans l'air intérieur. Ces réactions sont thermodynamiquement favorables mais dans la majorité des cas elles sont trop lentes à température ambiante et aux niveaux de concentrations d'ozone rencontrés dans les environnements intérieurs [Weschler, 2000].

En effet, des concentrations d'ozone comprises entre 50 et 100 ppb 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 50 ppb d'ozone fasse diminuer de moitié la quantité des COV fréquemment observés dans les environnements intérieurs et présentés dans la première partie du tableau III [Weschler, 2000].

Tableau III : Synthèse des principaux COV observés dans l'air intérieur [Weschler, 2000]

Composé	Moyenne pondérée	Constante de réaction
n-hexane	1 à 5 µg/m ³	2,46.10 ⁻¹³
benzène	5 à 10 µg/m ³	1,72.10 ⁻¹²
m et p- xylène	10 à 20 µg/m ³	1,48.10 ⁻¹¹
acétone	20 à 50 µg/m ³	2,46.10 ⁻¹⁰
2-butanone	1 à 5 µg/m ³	2,46.10 ⁻¹⁰
nonanal	5 à 10 µg/m ³	2,46.10 ⁻¹⁰
toluène	20 à 50 µg/m ³	3,69.10 ⁻¹⁰
1,2-dichloroéthylène	10 à 20 µg/m ³	6,05.10 ⁻⁹
isoprène	-	2,95.10 ⁻⁷
styrène	1 à 5 µg/m ³	5,37.10 ⁻⁷
α-pinène	1 à 5 µg/m ³	2,14.10 ⁻⁶
d-limonène	20 à 50 µg/m ³	5,14.10 ⁻⁶

Il existe cependant des COV dont les temps de réaction sont suffisants pour contrebalancer l'effet du taux de renouvellement de l'air. Il s'agit en particulier des terpènes et des alcènes. La seconde partie du tableau III regroupe quelques uns de ces composés. Les alcènes sont les constituants des solvants organiques comme le White-spirit ou le kérosène : ils peuvent donc être fréquemment rencontrés dans les environnements intérieurs. De même, les terpènes sont émis

par les produits en bois et sont souvent utilisés dans les produits d'entretien [Jones, 1999]. Plusieurs études, rassemblées dans le tableau IV, ont montré la formation de produits d'oxydation après des réactions entre l'ozone et ces COV spécifiques.

Tableau IV : Exemples de produits de réaction entre l'ozone et les alcènes ou terpènes

Auteurs	Année	Ozone et	Produits de réaction détectés
Grosjean et Grosjean	1996	alcènes	<u>Composés communs :</u> cyclohexanone formaldéhyde <u>Composés spécifiques à l'alcène :</u> 2-méthylpropanal 2-butanone 2-méthylbutanal benzaldéhyde 2,2-diméthylpropanal acétone
Weschler et Shields	1999	terpènes	particules
Wolkoff <i>et al.</i>	2000	terpènes	formaldéhyde acroléine methyl vinylcétone methacroléine composés irritants inconnus
Wilkins <i>et al.</i>	2001	isoprène	formaldéhyde acétone methyl vinylcétone methacroléine acide fomique acide acétique
Cocker III <i>et al.</i>	2001	α -pinene	aérosols organiques
Geiger <i>et al.</i>	2001	α -pinene	7 composés terpénoïdes (acides pinique et pinonique)
Wolkoff <i>et al.</i>	1999	α -pinene	pinonaldéhyde formaldéhyde acide fomique acide acétique aldéhydes saturés linéaires C2-C6

La présence de ces produits d'oxydation est probablement due à une attaque par l'ozone des liaisons carbone – carbone insaturées. En effet, l'ozone peut réagir sur ces insaturations pour donner un ozonide qui se décompose rapidement en espèces radicalaires. Ces espèces pourront à leur tour évoluer selon divers mécanismes pour donner des aldéhydes, des cétones et des acides organiques [Weschler, 2000].

En dehors des produits d'oxydation cités précédemment, les réactions entre l'ozone et les terpènes sont également génératrices de particules submicroniques [Weschler et Shields, 1999 ; Cocker *et al.*, 2001 ; Rohr *et al.*, 2003 ; Sarwar *et al.*, 2003].

4.2. INTERACTIONS EN PHASE HETEROGENE

Les environnements intérieurs présentent de nombreuses surfaces. En effet, le rapport surface sur volume (S/V) moyen du logement considéré lors de l'étude réalisée à Paris est de 2 m²/m³ [Kirchner *et al.*, 2001]. L'ozone a donc la possibilité de réagir également en phase hétérogène, dans les environnements intérieurs.

4.2.1. Adsorption de l'ozone sur les surfaces

La réactivité de l'ozone en phase hétérogène dépend de deux paramètres :

- D'une part, l'environnement intérieur considéré se caractérise par son ratio S/V présentant des variations en fonction des dimensions de la pièce, des surfaces recouvertes et du mobilier

présent. 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.

- Le second paramètre à prendre en compte lors de l'étude des interactions en phase hétérogène de l'ozone est sa vitesse d'adsorption v_d . Ce paramètre dépend de la nature des surfaces intérieures, avec des variations pouvant atteindre un facteur 30 [Sabersky *et al.*, 1973]. Les conditions de renouvellement d'air vont également influencer v_d . En effet, de forts TRA augmentent le transport vers les surfaces et donc la vitesse d'adsorption [Nazaroff *et al.*, 1993].

Le produit $v_d \cdot (S/V)$ définit la constante de réaction de premier ordre de l'ozone sur la surface considérée, k_d . Cette constante est appelée terme de puits de l'ozone et est exprimée comme l'inverse d'un temps (h^{-1} ou s^{-1}). Elle est donc directement comparable au TRA.

Une étude réalisée dans 43 maisons du nord de la Californie a mis en évidence un k_d moyen de $2,80 \pm 1,30 h^{-1}$ [Lee *et al.*, 1999]. L'étude pilote réalisée à Paris permet d'estimer un k_d moyen à l'intérieur de l'habitation de 2,6 à 3,6 h^{-1} pour un ratio S/V constant [Kirchner *et al.*, 2001]. Lors de cette étude, des dalles acoustiques ont été mises en place dans l'appartement pour augmenter ce ratio S/V. En présence de ce matériau adsorbant, la vitesse d'adsorption 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 $\mu g/m^3$) tandis que le k_d observé atteint 12 h^{-1} .

4.2.2. Réactivité de l'ozone avec les composés associés aux surfaces

L'élimination de l'ozone au contact des surfaces est liée à des réactions entre l'ozone et les composants des surfaces de ces produits, composés propres au produit ou adsorbés à sa surface.

Plusieurs études sur des échantillons de moquettes ont montré la présence d'aldéhydes (5 à 10 carbonés) n'ayant pas de précurseurs possibles en phase gazeuse [Weschler *et al.*, 1992 ; Morrison et Nazaroff, 1999 ; 2002]. En présence d'ozone, ces composés étaient majoritairement le pentanal, l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le nonanal et le décane. Les analyses de Morrison et Nazaroff ont également révélé la présence de quantités significatives de 2-nonanal. Lors de ces différentes expériences, les aldéhydes étaient toujours émis par les moquettes même après arrêt de l'exposition 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 détectés sont les acides gras insaturés comme les acides oléique, linoléique ou arachidonique qui seraient présents à la surface des produits. 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].

La production de quantités significatives de formaldéhyde après exposition de peintures latex à l'ozone a également été observée [Reiss *et al.*, 1995a]. Les auteurs ont émis l'hypothèse que le formaldéhyde résultait de l'ozonation de résidus insaturés des résines vinyliques des peintures.

Chapitre 2. Mise au point du banc d'exposition à l'ozone des produits de construction

1. DESCRIPTION DU BANC D'EXPOSITION A L'OZONE

L'objectif du banc est de comparer les émissions des produits de construction dans un environnement contrôlé, en absence et en présence d'ozone. Le banc comporte donc deux chaînes parallèles identiques, dans lesquelles un flux d'air contrôlé balaye la surface d'échantillon de produit. L'ozone est introduit et mesuré dans une de ces deux chaînes. La conception de ce banc est inspirée des méthodes normalisées de caractérisation des émissions de COV par les produits de construction à l'aide de chambre d'essai d'émission [CEN, 2001].

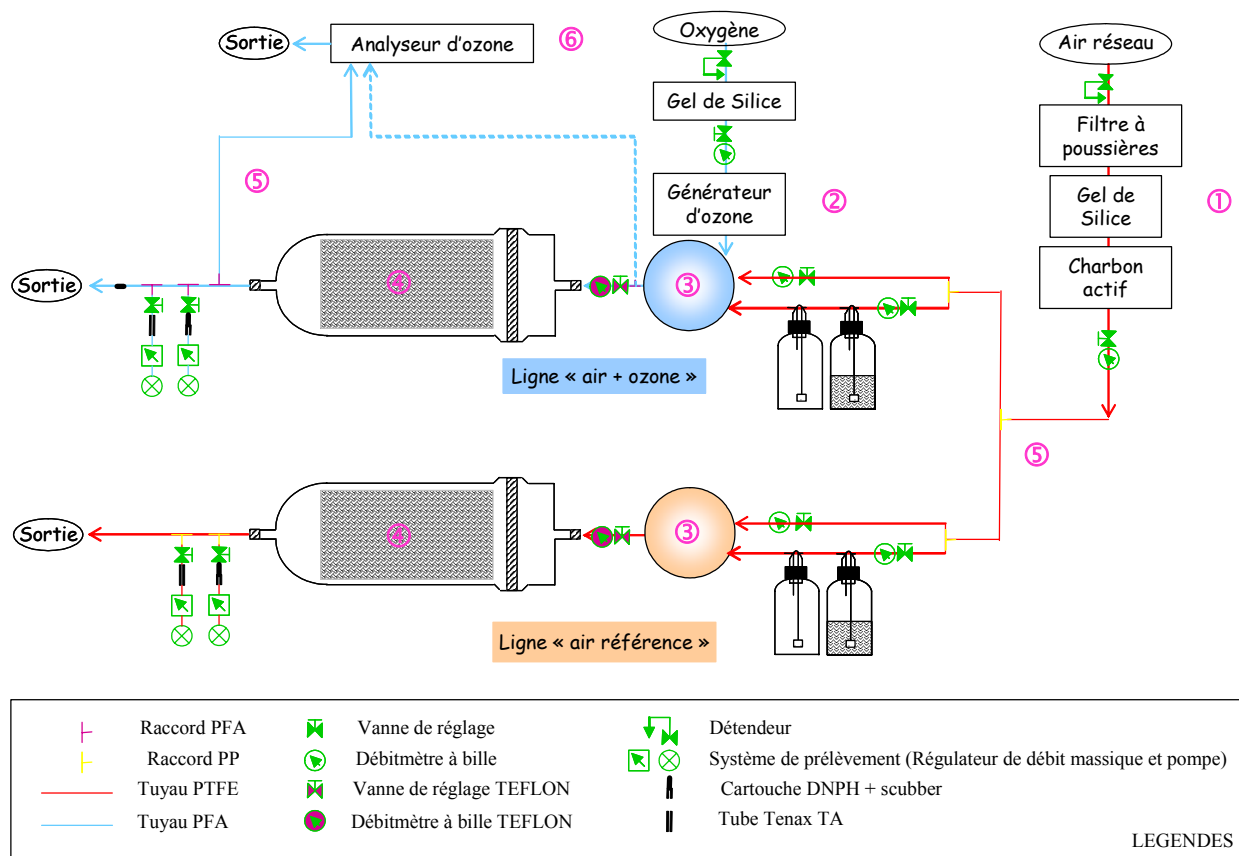
Pour la conception de ce banc d'exposition à l'ozone, nous n'avons pas retenu les chambres d'essai d'émission de type CLIMPAQ utilisées au CSTB car elles comportent plusieurs matériaux potentiellement réactifs avec l'ozone (joints, parties métalliques, colle, etc.) ni les cellules de type FLEC car le débit d'air insufflé est insuffisant pour réaliser l'ensembles des prélèvements en sortie de cellule (analyse ozone, prélèvements pour analyses COV et aldéhydes).

Aussi, des chambres en verre ont été spécialement conçues et dimensionnées pour ce banc. De plus, tous les matériaux utilisés dans le banc (débitmètres, tubes, raccords, etc.) ont été sélectionnés pour leur inertie avec l'ozone (téflon).

1.1. SCHEMA DE SYNTHESE

Le banc d'exposition à l'ozone présenté sur la figure 1 est installé dans un local protégé des rayonnements ultraviolet et climatisé. La température et l'humidité relative dans ce local sont contrôlées.

Figure 1 : Schéma du banc d'exposition à l'ozone des produits de construction



① Système d'alimentation en air
④ Chambres d'essai

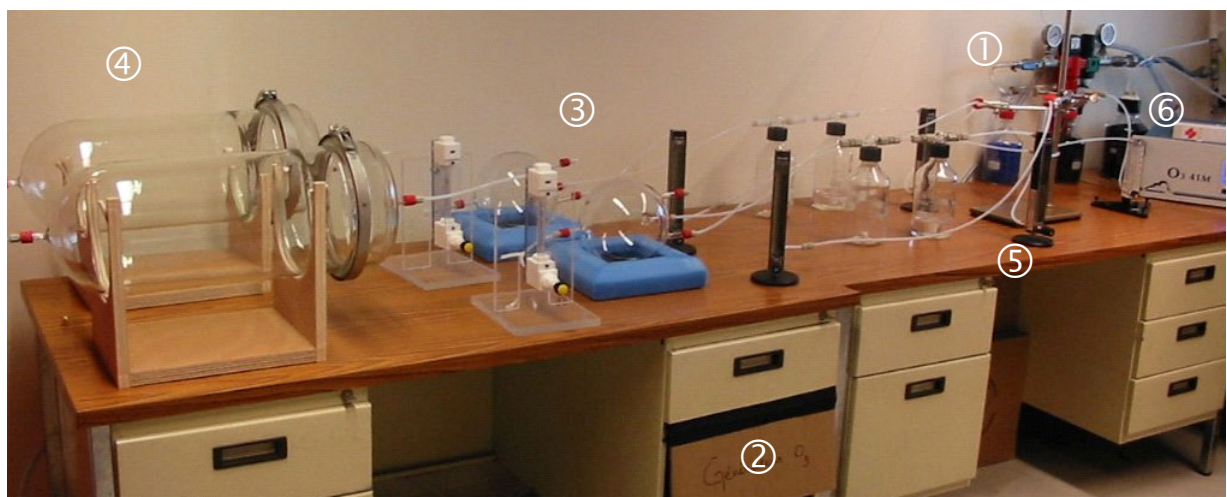
② Générateur d'ozone
⑤ Raccordements

③ Chambres de mélange
⑥ Analyseur d'ozone

1.2. DETAIL DU MONTAGE

Les différentes parties du banc numérotées sur les figures 1 et 2 sont détaillées ci-après.

Figure 2 : Photographie du banc d'exposition à l'ozone des produits de construction



① Systèmes d'alimentation en air

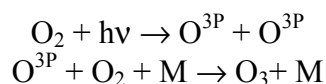
Les deux chambres sont alimentées par de l'air comprimé issu du réseau. Après passage par un double détendeur associé à un filtre à poussières, l'air désormais à pression atmosphérique est asséché par traitement sur du gel de silice. Un filtre à charbon actif termine cette étape de filtration par adsorption de la plupart des COV. Cet air asséché et purifié alimente chaque chambre d'essai : une ligne "air référence" et une ligne "air + ozone".

L'absence d'ozone dans les deux lignes, avant mise en route du générateur, a été vérifiée. De plus, l'absence de COV et d'aldéhydes dans les chambres est contrôlée par des prélèvements "T0" avant le début de chaque essai.

Pour maîtriser parfaitement l'humidité dans les chambres d'essai, 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 système sont contrôlés grâce à des débitmètres à bille ajustés pour obtenir une humidité relative constante dans les chambres d'essai autour de 50 %, pour une température d'environ 23 °C, selon les recommandations des normes d'essai [CEN, 2001].

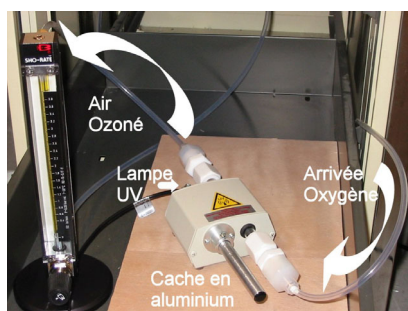
② Générateur d'ozone

Sous un rayonnement ultraviolet court, l'oxygène est transformé en ozone selon le processus suivant :



Le générateur employé (Pen Ray), présenté sur la figure 3, utilise ce processus photochimique pour produire de l'ozone. L'appareil comporte une micro-lampe UV (254 nm) éclairant un tube de quartz dans lequel un gaz circule. Pour limiter la présence de substances interférentes et augmenter le rendement de formation de l'ozone, le gaz utilisé est de l'oxygène pur.

Figure 3 : Générateur d'ozone



L'intensité d'éclairage du tube de quartz par la lampe UV est réglée manuellement grâce à un cache en aluminium : la quantité d'ozone générée va être directement proportionnelle à la longueur de lampe éclairant le tube.

Le flux d'ozone introduit dans le système est contrôlé par un débitmètre à bille dégraissé régulant le débit à 1 L/min.

La stabilité du générateur d'ozone au cours du temps est contrôlée. Les résultats obtenus permettent d'évaluer un écart relatif maximal de l'appareil sur plusieurs jours de 4 %.

③ Chambres de mélange

Il s'agit de sphères en verre ayant un volume de 3 litres. Le verre a été choisi pour sa faible réactivité vis-à-vis de l'ozone [Weschler, 2000]. Ces chambres permettent d'homogénéiser l'air sec, l'air humidifié et, pour la ligne "air + ozone", l'ozone.

④ Chambres d'essai

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 sur volume de la chambre et celui des éprouvettes de produit à tester. En effet, afin d'optimiser les réactions avec l'ozone, il faut limiter le TRA tout en maximisant le rapport S/V de l'échantillon. Les analyses en sortie imposent un débit d'air minimal dans les chambres. Mais, un débit trop grand risque de concurrencer les réactions de l'ozone en phases homogène et hétérogène. Il est donc nécessaire de trouver un juste équilibre entre ces deux contraintes.

Une comparaison de montages utilisés lors de différentes études est présentée dans le tableau V.

Tableau V : Comparaison de différentes conditions expérimentales

Références	Air	Chambre		Matériau		Hypothèse : $v_d = 1,44 \text{ m.h}^{-1}$ [Nazaroff <i>et al.</i> , 1993]
	TRA h^{-1}	S/V m^2/m^3	Taux spécifique $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	S/V m^2/m^3	Taux spécifique $\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	$k_d = v_d.(S/V)\text{matériau}$ h^{-1}
Reiss <i>et al.</i> , 1995a	688,1	93,6	7,4	93,6	7,4	134,8
Moriske <i>et al.</i> , 1998	1,0	6,0	0,2	1,0	1,0	1,4
Shaughnessy <i>et al.</i> , 1999	365,8	2,1	175,8	0,4	882,6	0,6
Knudsen <i>et al.</i> , 2000	64,8	28,7	2,3	30,0	2,2	43,2
Morrison <i>et al.</i> , 2000	6,9	25,7	0,3	2,2	3,1	3,2
Kleno <i>et al.</i> , 2001	1542,9	505,7	3,1	505,7	3,1	728,2
Nicolas, 2002	12,0	17,6	0,7	9,4	1,3	13,55

Les calculs de constante de réaction sont réalisés d'après un article de Nazaroff *et al.* [1993], qui a comparé des vitesses d'adsorption de plusieurs études, mettant ainsi en évidence une valeur remarquable de $1,44 \text{ m.h}^{-1}$ autour de laquelle était regroupée la plupart des v_d .

Les chambres, réalisées en verre simple paroi, sont présentées sur la figure 2 et possèdent les caractéristiques suivantes : longueur totale de 65 cm pour une hauteur de 20 cm. Le volume ainsi obtenu est égal à 17 litres.

La constante de réaction calculée selon Nazaroff [1993], avec ces dimensions est légèrement supérieure à celles calculées dans d'autres études réalisées en chambre expérimentale [Moriske *et al.*, 1998 ; Morrison, 1999], comme le montre le tableau V.

⑤ 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. Il a donc été décidé d'utiliser des tuyaux et des raccords en Téflon® PFA pour la réalisation de la ligne "air + ozone". La ligne "air référence" est constituée de tuyaux en PTFE et de raccords en polypropylène. Les débitmètres placés en amont des chambres d'essai sont également constitués de Téflon® PTFE.

2. PRODUITS DE CONSTRUCTION

2.1. CHOIX DES PRODUITS DE CONSTRUCTION TESTES

Des études ont mis en évidence une grande réactivité de l'ozone vis-à-vis des moquettes et du plâtre [Weschler *et al.*, 1992 ; Morrison, 1999 ; Moriske *et al.*, 1998]. C'est pourquoi, les produits de construction utilisés pour réaliser les essais préliminaires de validation du banc sont : une moquette envers PVC, une moquette envers textile, un carreau de plâtre. Un lambris en pin brut présentant une forte émission de terpènes et notamment d' α -pinène susceptible de réagir en phase gazeuse avec l'ozone complète ces échantillons [Yrieix, Maupetit et Ramalho, 2002].

A ces quatre premiers produits testés, ont été rajoutés dans la seconde phase du travail de recherche huit nouveaux produits : une peinture glycérophtalique, un revêtement de sol PVC et un revêtement de sol en linoléum, une moquette envers mousse et une moquette envers bitume, deux papiers peints et une dalle de plafond.

2.2. REALISATION DES EPROUVETTES D'ESSAI

Les éprouvettes d'essai sont dimensionnées de manière à pouvoir être placées, horizontalement ou verticalement, au centre des chambres d'essai : leur largeur et leur longueur sont donc limitées par le diamètre et la longueur des chambres ainsi que par l'épaisseur des produits.

Afin d'augmenter la surface de produit exposée, les éprouvettes de des revêtements de sol (moquettes, linoléum, PVC) ou de murs (papiers peints) sont placées envers contre envers. De plus, les bords de ces éprouvettes sont recouverts de ruban adhésif Téflon® PTFE. Les éprouvettes de lambris, de plâtre et de dalle acoustiques ont été directement introduites dans les chambres d'essai. Les éprouvettes de peinture glycérophtalique sont réalisées en utilisant un applicateur automatisé Erichsen. Une couche de 100 μm d'épaisseur humide est appliquée sur un film support en polyester (épaisseur calculée d'après le pouvoir couvrant de la peinture indiqué par son fabricant : 0,0833 litre.m²). Pour chaque essai, 4 bandes de 40 cm de long et de 9 cm de large sont réalisées. Avant introduction dans le banc d'exposition, la peinture sèche pendant 68 heures.

Les dimensions des éprouvettes utilisées lors des essais sont présentées dans le tableau VI.

Tableau VI : Caractéristiques des éprouvettes d'essai des produits de construction testés

Matériau	Longueur (m)	Largeur (m)	Epaisseur (m)	Surface totale exposée (m²)
Moquette envers PVC	0,40	0,20	non exposée	0,160
Lambris en pin brut	0,40	0,20	0,01	0,172
Carreaux de plâtre	0,38	0,18	0,07	0,215
Moquette envers textile	0,40	0,20	non exposée	0,160
Dalle de plafond	0,40	2,20	0,01	0,172
Linoléum	0,40	0,20	non exposée	0,160
Moquette envers bitume	0,40	0,20	non exposée	0,160
Moquette envers mousse	0,40	0,20	non exposée	0,160
Revêtement de sol PVC	0,40	0,20	non exposée	0,160
Papier peint L	0,40	0,20	non exposée	0,160
Papier peint L	0,40	0,20	non exposée	0,160
Peinture glycérophthalique	0,40	0,18	non exposée	0,140

3. CONDITIONS OPERATOIRES

Avant le début de chaque expérience, les chambres d'essai sont balayées avec de l'air pur pendant plusieurs jours. Les réglages des débitmètres du montage figurent dans le tableau VII.

Tableau VII : Débits imposés pendant les essais

Ligne	"air référence"			"air + ozone"			
	air sec	air humide	chambre	air sec	air humide	air sec ozoné	chambre
Débits (L.min⁻¹)	1,9	2,1	3,4	1,1	2,1	1,1	3,4

Le générateur d'ozone est calibré grâce au cache en aluminium pour permettre une génération d'ozone autour de 100 ppb, légèrement variable entre les différents produits. Cette concentration a été retenue d'après la valeur du seuil d'information de la population à l'ozone (90 ppb, soit 180 µg.m⁻³) et en fonction des conditions de stabilité du générateur. L'ozone est envoyé en continu dans la chambre « air + ozone » pendant toute l'expérience. Dans la seconde partie de l'étude des concentrations d'ozone plus importantes et voisines du seuil d'alerte de la population (180 ppb, soit 360 µg.m⁻³) ont été générées : environ 160 ppb pour la chambre vide et pour le revêtement de sol PVC, 220 ppb pour la moquette envers mousse.

La quantité d'ozone envoyée dans la chambre est vérifiée par l'analyseur au début et à la fin de chaque expérience ainsi que ponctuellement pendant l'expérience. Durant tout le reste de l'essai, l'analyseur mesure la quantité d'ozone en sortie de la chambre « air + ozone ».

Après une stabilisation rapide des conditions expérimentales (humidité relative, température et quantité d'ozone générée), les éprouvettes sont mises en chambre ce qui correspond au début de l'essai (T0). La température et l'humidité relative des chambres d'essai sont vérifiées en sortie. Les températures relevées lors des essais sont de 23 ± 2 °C pour une humidité relative de 50 % ± 5 %.

Les essais durent environ 48 heures. Pour chaque produit testé, les aldéhydes et les COV sont prélevés avant le début de l'essai (T0), puis après 24 heures et 48 heures d'exposition des produits de construction dans le banc.

4. METHODES D'ANALYSE

4.1. OZONE

La méthode utilisée pour analyser l'ozone est conforme à la norme NF X 43-024 [AFNOR, 1986]. Le principe de mesure repose sur l'absorption par l'ozone d'un rayonnement ultraviolet à la longueur d'onde 253,7 nm correspondant au maximum du spectre d'absorption de l'ozone, mais également à la raie principale d'émission du mercure.

L'appareil utilisé est un analyseur O₃ 41M Environnement SA et le pas de temps de mesure choisi pour ces essais est de 5 minutes.

Le calcul de la concentration d'ozone se fait grâce à la loi de Beer-Lambert, appliquée aux conditions de mesure (pression et température).

Il n'existe pas de bouteille étalon ni de tubes à diffusion certifiés pour l'étalonnage des analyseurs d'ozone. Un contrôle de l'appareil lors de sa réception a été réalisé par la méthode de titration en phase gazeuse et un contrôle régulier est effectué grâce au générateur d'ozone interne.

4.2. ALDEHYDES PAR HPLC

Les aldéhydes dans l'air intérieur ou émis par des produits de construction sont analysés selon la norme NF ISO 16000-3 [AFNOR, 2002]. Les prélèvements d'aldéhydes sont réalisés de façon active sur cartouche de silice imprégnée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH, Waters).

Des régulateurs de débit massique assurent un débit de pompage constant de 1 L/min pendant 1 heure, soit un volume total de prélèvement de 60 litres.

Un épurateur d'ozone (cartouche de silice imprégnée d'iodure de potassium) est placé en amont de la cartouche DNPH de manière à limiter les interférences liées à l'ozone.

La cartouche de prélèvement est éluée par 5 ml d'Acétonitrile (qualité HPLC). Vingt microlitres de cette solution sont ensuite injectés dans un système de chromatographie liquide haute performance (HPLC Alliance Waters).

L'identification à longueur d'onde 360 nm et la quantification sont réalisées par étalonnage externe à l'aide d'un mélange étalon de 15 aldéhydes :

- ❖ Formaldéhyde ;
- ❖ Acétaldéhyde ;
- ❖ Acroléine ;
- ❖ Acétone ;
- ❖ Propionaldéhyde ;
- ❖ Crotonaldéhyde ;
- ❖ Butyraldéhyde ;
- ❖ Benzaldéhyde ;
- ❖ Isovaléraldéhyde ;
- ❖ Valéraldéhyde ;
- ❖ o-Tolualdéhyde ;
- ❖ m et p-Tolualdéhyde ;
- ❖ Hexaldéhyde ;
- ❖ 2,5-diméthylbenzaldéhyde.

4.3. COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS PAR TD/GC/MS/FID

Les concentrations des COV dans l'air intérieur ou en chambre d'essai d'émissions des produits de construction sont analysées selon la pré-norme ISO/DIS 16000-6.2 [ISO, 2002]. Les COV sont prélevés sur des cartouches contenant un adsorbant solide approprié pour les COV contenant 4 à 18 atomes de carbone : le TENAX TA (Perkin Elmer). Les tubes de prélèvement sont analysés par un système de thermodésorption automatique (ATD 400 Perkin Elmer) couplé à un chromatographe en phase gazeuse (Varian 3800) relié à un détecteur à ionisation de flamme et à un spectromètre de masse (Saturn 2000 Varian).

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

La quantification des composés a été effectuée par rapport à un étalonnage externe de toluène et les concentrations sont exprimées en équivalent toluène.

Température de désorption	260 °C
Débit de désorption	50 mL.min ⁻¹ Azote N50
Temps de désorption	15 minutes
Température du piège froid (Tenax TA)	- 30°C
Température d'injection	280 °C à 40 °C.s ⁻¹
Température de la ligne de transfert	220 °C
Colonne	SGE BPX5 / 60 m / 0,25 mm (diamètre interne) / 1µm
Gaz vecteur	Helium N60
Pression Constante	30 psi
Programmation de température	40 °C : 1 minute
	3 °C.min ⁻¹ jusqu'à 235 °C
	5 °C.min ⁻¹ jusqu'à 250 °C
	250 °C : 11 minutes
Température FID	270 °C
Mode d'ionisation	Impact électronique 70 eV
Plage d'ionisation	33-425 m/z

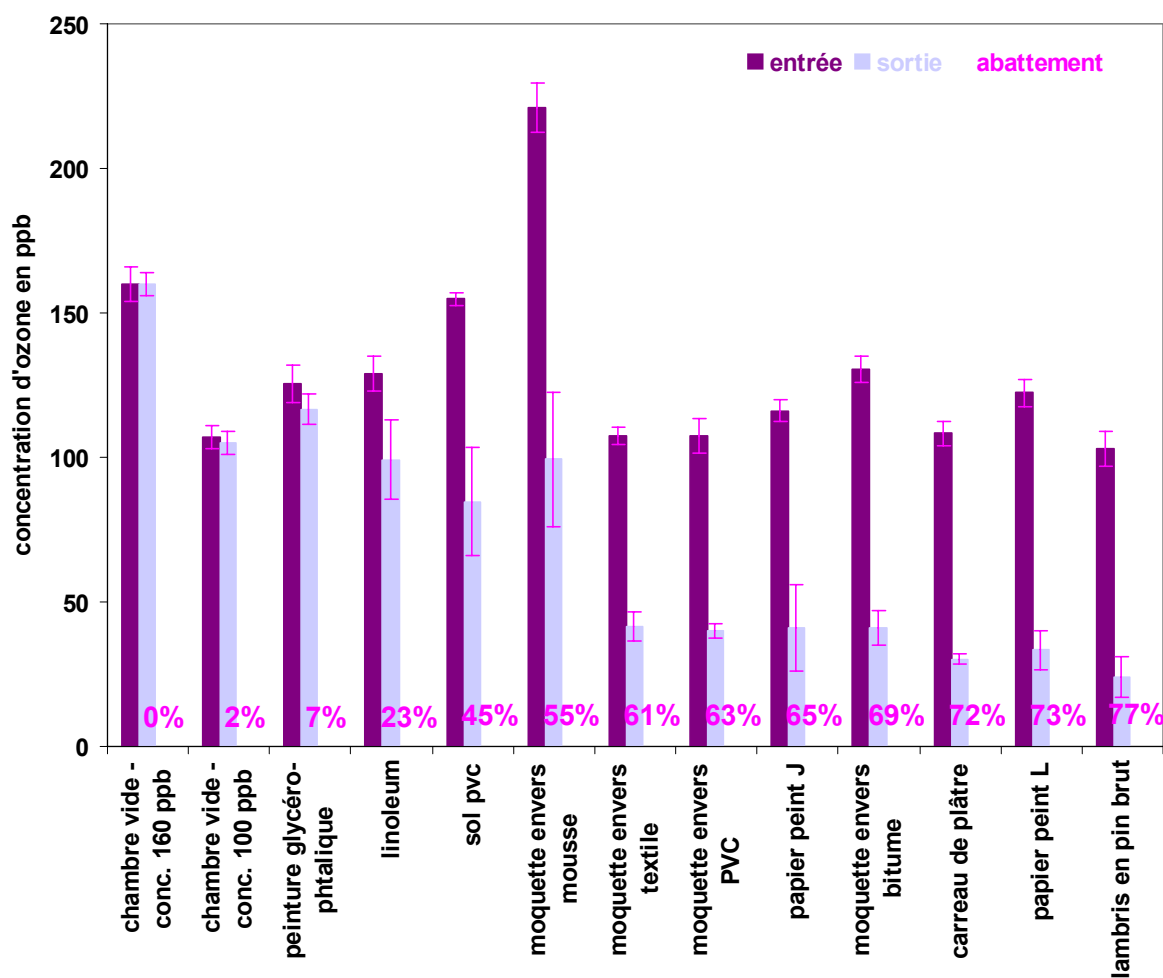
1. ANALYSE DES RESULTATS

1.1. RESULTATS DES MESURES D'OZONE

1.1.1. Abatement de l'ozone au contact des produits de construction

Pour chaque produit testé, les concentrations d'ozone sont mesurées en entrée et en sortie de la chambre d'essai. Les résultats sont illustrés sur la figure 4 qui présente les valeurs moyennes des concentrations d'ozone en entrée et en sortie du banc durant l'essai (environ 48 heures) et le taux d'abatement correspondant. Les résultats obtenus sur la dalle de plafond n'ont pu être exploités. Les essais réalisés dans le cadre de cette étude montrent une élimination significative de l'ozone par les surfaces de la plupart des produits de construction sélectionnés.

Figure 4 : Concentrations moyennes d'ozone mesurées pour les produits de construction testés



Tout d'abord, les mesures effectuées dans la chambre d'essai vide confirment l'inertie du verre vis-à-vis de l'ozone, l'abattement calculé étant en effet négligeable (0 à 2 %) pour les 2 concentrations d'ozone testées (environ 100 et 160 ppb). Les abattements d'ozone observés sur la plupart des produits testés reflètent bien une interaction entre l'ozone et les différents produits de construction.

Le lambris en pin présente l'abattement d'ozone le plus important (77 %) suivi par le carreau de plâtre (72 %) et les 2 papiers peints (65 et 73 %). Les 4 moquettes testées présentent des valeurs d'abattement comprises entre 55 et 70 %. Les autres revêtements de sol testés sont moins efficaces pour éliminer l'ozone. En effet, l'abattement de l'ozone est seulement de 45 % sur le PVC et de 23 % sur le linoléum. Enfin, c'est sur la peinture glycérophthalique que l'ozone réagit le moins (7 % d'abattement).

Ces résultats expérimentaux confirment donc le phénomène d'élimination significative de l'ozone à la surface de certains produits de construction. Ces observations sont en accord avec les autres études analytiques ainsi qu'avec les observations de terrain.

1.1.2. Calculs des constantes de réaction de l'ozone sur les produits de construction

La variation de la concentration d'ozone dans la chambre suit l'équation suivante [Nazaroff *et al.*, 1993 ; Weschler, 2000] :

$$(Eq. 1) \frac{d[O_3]_{sortie}}{dt} = \underbrace{TRA \cdot [O_3]_{entrée}}_{\text{Apport extérieur}} + \underbrace{\Phi_{O_3}(t)}_{\text{Apport intérieur}} - \underbrace{[O_3]_{sortie} \cdot \left\{ \bar{v}_d \left(\frac{S}{V} \right)_{mat} + TRA + \sum_i k_i [\chi_i] \right\}}_{\text{Terme de puits : adsorption + transfert réactions chimiques}}$$

Avec :

$[O_3]_{sortie}$: concentration d'ozone en sortie de chambre d'essai (ppb)

$[O_3]_{entrée}$: concentration d'ozone en entrée de chambre d'essai (ppb)

TRA : taux de renouvellement de l'air (h^{-1})

$\Phi_{O_3}(t)$: flux d'émission d'ozone par les sources intérieures ($ppb \cdot h^{-1}$)

v_d : vitesse moyenne d'adsorption de l'ozone sur les produits de construction testés ($m \cdot h^{-1}$)

$(S/V)_{mat}$: rapport surface / volume du produit de construction testé (m^{-1})

k_i : constante de réaction de second ordre de l'espèce χ_i avec l'ozone ($ppb^{-1} \cdot h^{-1}$)

$[\chi_i]$: concentration de l'espèce chimique χ_i (ppb)

Cette équation peut-être utilisée pour estimer la vitesse d'adsorption de l'ozone sur les surfaces (v_d) ainsi que la constante d'adsorption (k_d). Il est cependant nécessaire de poser plusieurs hypothèses [Nazaroff *et al.*, 1993 ; Cano-Ruiz *et al.*, 1993] :

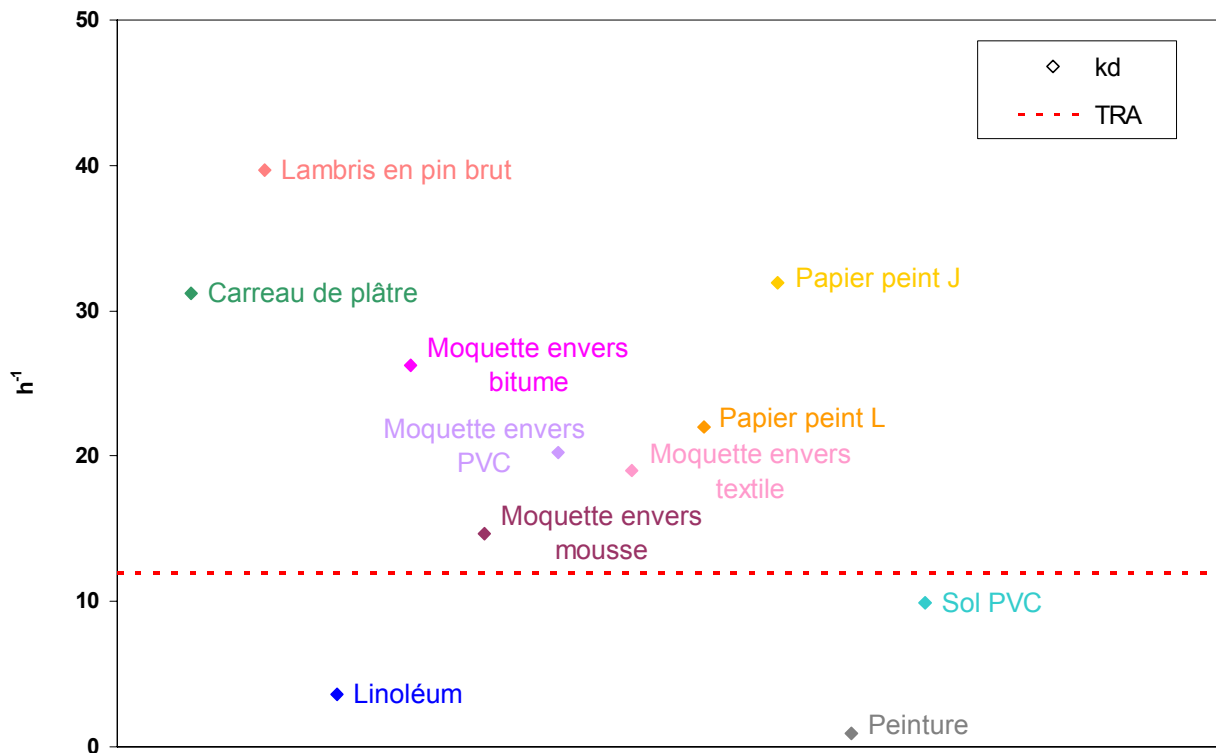
- Les émissions des sources intérieures sont négligeables. Dans l'expérience présentée, l'unique surface en contact avec l'air en dehors du produit testé est le verre, il n'y a donc aucune source fixe de production d'ozone.
- L'adsorption sur les surfaces suit un processus de premier ordre.
- Les réactions en phase homogène sont négligées. En effet, de par le rapport S/V important du produit, la probabilité de réaction de l'ozone avec les surfaces est supposée majoritaire devant la probabilité de réaction en phase gazeuse.

Ainsi, à l'état stationnaire, l'équation 1 se simplifie pour donner :

$$(Eq. 2) \quad \frac{[O_3]_{\text{sortie}}}{[O_3]_{\text{entrée}}} = \frac{\text{TRA}}{\text{TRA} + \bar{v}_d \cdot \left(\frac{S}{V}\right)_{\text{mat}}}$$

A partir de cette équation, les constantes de réaction sont calculées et présentées sur la figure 6.

Figure 5 : Constantes de réaction de l'ozone avec les produits de construction sélectionnés



On constate que les constantes de réaction les plus importantes sont obtenues avec le lambris en pin brut ($k_d \sim 40 \text{ h}^{-1}$) et le carreau de plâtre ($k_d \sim 31 \text{ h}^{-1}$). On retrouve ensuite les groupes des 4 différentes moquettes ($k_d \sim 15\text{-}25 \text{ h}^{-1}$) et des 2 papiers peints testés ($k_d \sim 20\text{-}30 \text{ h}^{-1}$).

Pour l'ensemble de ces produits, les constantes de réaction sont nettement supérieures au taux de renouvellement de l'air dans la chambre d'essai et donc, d'un point de vue théorique, des réactions en phase homogène initiées par l'ozone sont possibles [Weschler, 2000]. Pour ces produits, les interactions avec l'ozone seraient une combinaison de réactions en phase hétérogène et en phase homogène.

Enfin, les produits dont les constantes de réaction sont les plus faibles sont le revêtement de sol PVC, le linoléum et la peinture glycérophthalique. Pour ces 3 produits, les constantes de réaction estimées sont inférieures au taux de renouvellement de l'air dans la chambre d'essai, ce qui, d'un point de vue théorique, limite les réactions en phase homogène. Les interactions entre l'ozone et ces 3 produits de construction seraient principalement des réactions en phase hétérogène à la surface des produits.

1.2. CARACTERISATION DES EMISSIONS DES PRODUITS DE CONSTRUCTION EXPOSES OU NON A L'OZONE

Pour chaque produit de construction testé, les résultats complets des analyses de COV par TD/GC/MS/FID et des aldéhydes par HPLC sont présentés dans les annexes 1 à 12. Ces résultats sont exprimés sous la forme des concentrations mesurées (C), exprimées en $\mu\text{g.m}^{-3}$, et des facteurs d'émission, exprimés en $\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, calculés à partir de ces concentrations d'après l'équation (3) :

$$(Eq. 3) \quad FE = C \times q$$

où C représente la concentration mesurée d'un composé au temps t ($\mu\text{g.m}^{-3}$),

et q est le taux de ventilation spécifique du produit ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$) qui correspond au rapport du taux de renouvellement de l'air dans la chambre d'essai sur la taux de charge du produit testé.

Pour la comparaison des émissions du même produit de construction (par exemple, exposé ou non à l'ozone), on peut utiliser les concentrations ou les facteurs d'émission. Par contre, les facteurs d'émission (qui tiennent compte de la surface d'émission de chaque produit) permettent de comparer les émissions des différents produits entre eux.

Les paragraphes suivants présentent pour les 12 produits de construction testés dans le cadre de cette étude, les différences significatives des émissions chimiques observées en présence ou en absence d'ozone (référence).

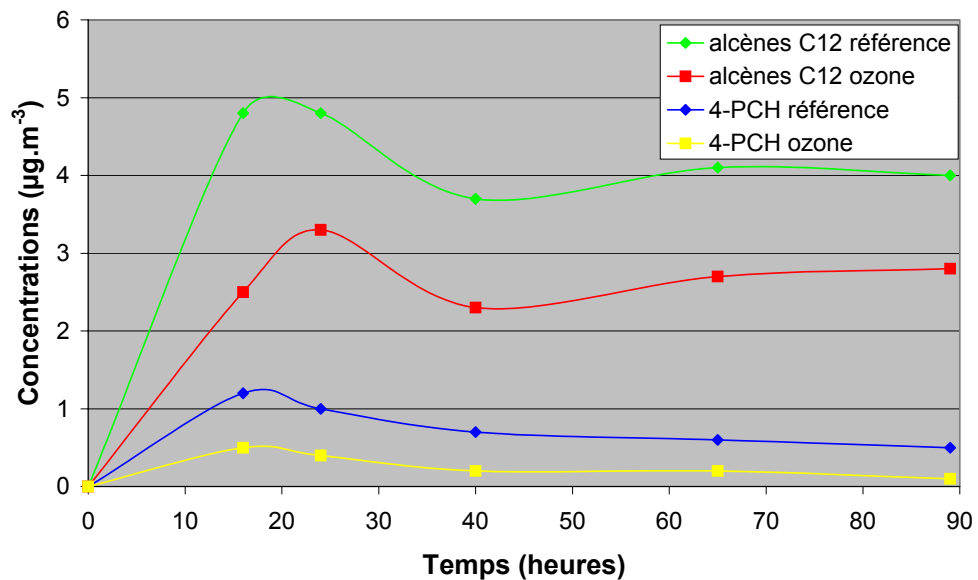
Le nonanal qui a souvent été détecté, notamment lorsque les produits testés sont exposés à l'ozone, résulte de phénomènes de dégradation du support adsorbant utilisé (TENAX TA) en présence d'ozone. Les modifications des concentrations en nonanal ne sont donc pas discutées dans les paragraphes suivants.

1.2.1. Moquette envers textile

Les principaux composés chimiques émis par la moquette envers textile non exposée à l'ozone sont le 4-phénylcyclohexène, le dipropylène glycol, des alcènes en C12, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde (annexe 1).

En présence d'ozone, on observe une diminution des concentrations de certains composés, et en particulier du 4-phénylcyclohexène et des alcènes en C12 (Figure 6). Ces composés présentant des liaisons carbone carbone insaturées, on peut supposer que cette diminution est le reflet de réactions de l'ozone en phase homogène [Weschler, 2000].

Figure 6 : Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en 4-phénylcyclohexène (4-PCH) et en alcènes C12 de la moquette envers textile non exposée à l'ozone (référence) et exposée à l'ozone (ozone)



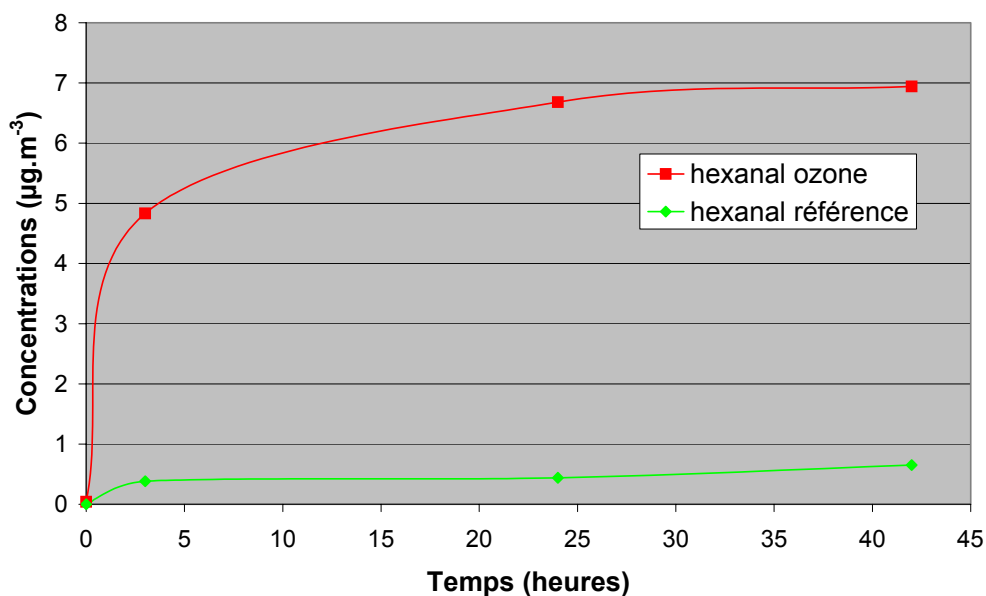
D'autres composés sont présents à des concentrations plus importantes dans la ligne ozone. On peut donc supposer qu'il s'agit de sous-produits réactionnels issus des interactions en phases hétérogène et homogène de l'ozone sur la moquette envers textile. C'est en particulier le cas des aldéhydes, et notamment de l'heptanal, octanal et décanal.

1.2.2. Moquette envers PVC

La moquette envers PVC ayant été étudiée dans le cadre de l'étude préliminaire, seules les émissions d'aldéhydes par HPLC ont été mesurées (annexe 2).

D'une manière générale, on constate des émissions d'aldéhydes supérieures lorsque la moquette envers PVC est exposée à l'ozone. C'est en particulier le cas de l'hexanal (Figure 7).

Figure 7 : Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en hexanal de la moquette envers PVC non exposée à l'ozone (référence) et exposée à l'ozone (ozone)



1.2.3. Moquette envers bitume

Globalement, on observe peu de différences significatives des émissions de la moquette envers bitume exposée ou non à l'ozone (annexe 3).

1.2.4. Moquette envers mousse

Les émissions de la moquette envers mousse non exposée à l'ozone sont dominées par le 2-éthylhexanol, le 2-(2-butoxyéthoxyéthanol), le benzaldéhyde, le 2-éthylhexylacrylate et le formaldéhyde. Pour ces composés, on observe peu de différences entre les lignes référence et ozone du banc (annexe 4).

Par contre, certains aldéhydes sont détectés à des concentrations nettement plus importantes en présence d'ozone : hexanal, heptanal, 2-nonène et décane.

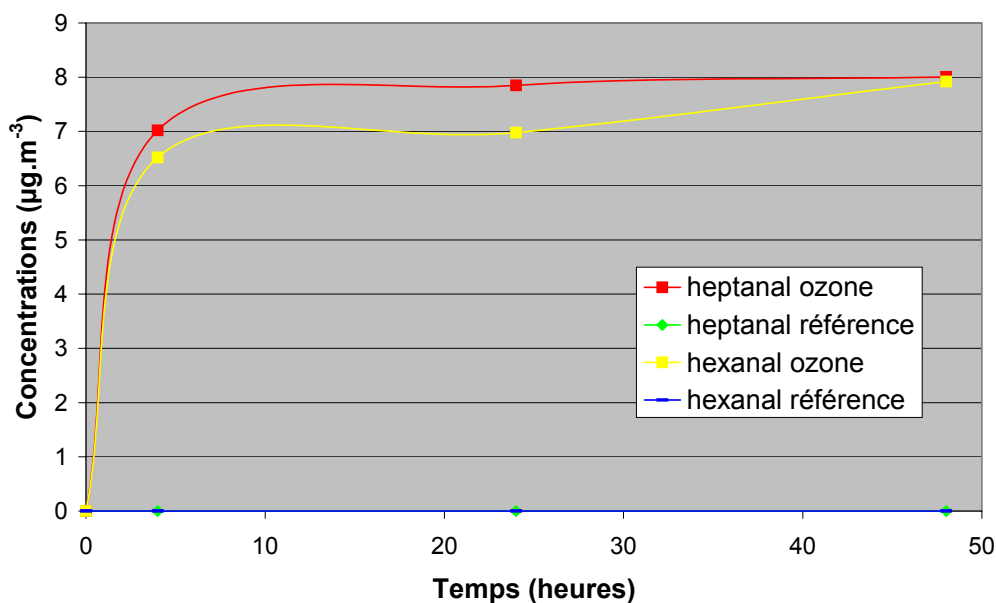
1.2.5. Revêtement de sol PVC

Les émissions de COV par le revêtement de sol PVC sont importantes (TVOC $\sim 3800 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 48 heures). Elles sont dominées notamment par la 2-butanone, le toluène, le 2-(2-butoxyéthoxyéthanol), le benzaldéhyde, le 2-éthylhexylacrylate, le 2-éthylhexanol, l'acide 2-éthylhexanoïque.

Les émissions de ces composés sont peu modifiées lorsque le revêtement de sol PVC est exposé à l'ozone.

Par contre, certains aldéhydes ne sont détectés qu'en présence d'ozone. C'est notamment le cas de l'hexanal et de l'heptanal (Figure 8), de l'octanal et du décane.

Figure 8 : Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en hexanal et heptanal du revêtement de sol PVC non exposé à l'ozone (référence) et exposé à l'ozone (ozone)

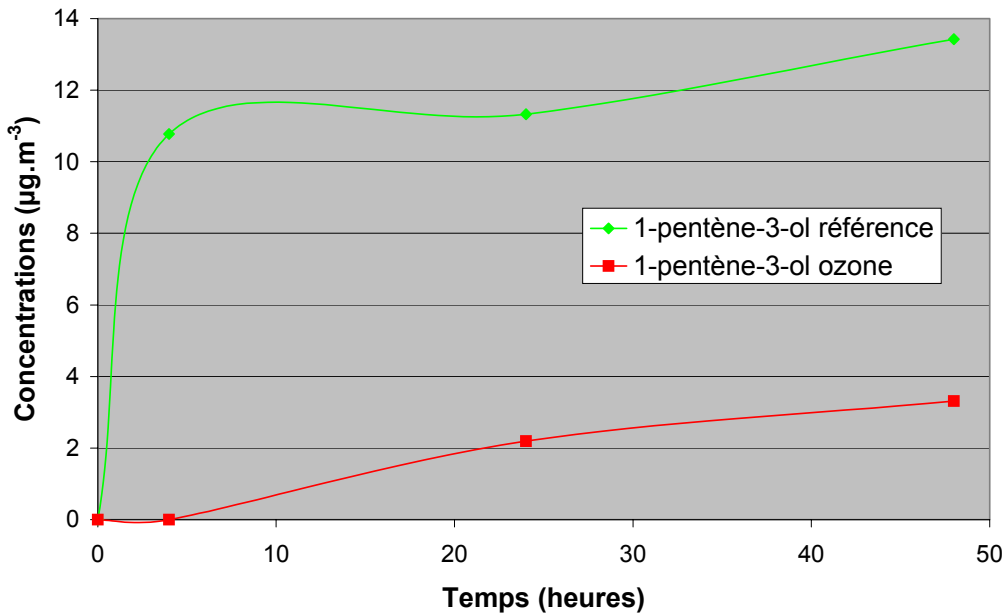


1.2.6. Linoléum

Les émissions du revêtement de sol en linoléum sont principalement dues aux composés suivants : hexanal, 1-pentène-3-ol, 2-pentanone, acide hexanoïque, heptane, acide acétique, acétaldéhyde et propionaldéhyde (annexe 6).

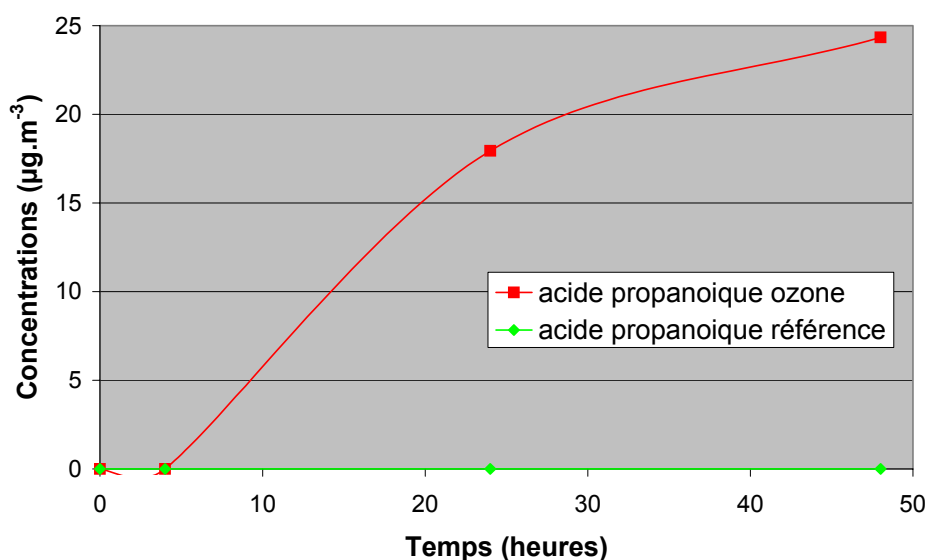
Pour le linoléum, on constate d'une part que par rapport à la ligne de référence, certains composés sont présents à des niveaux de concentrations inférieures en présence d'ozone. Il s'agit notamment du 1-pentène-3-ol (Figure 9), de la 2-pentanone, de l'heptane et de l'acide acétique.

Figure 9 : Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en 1-pentène-3-ol du linoléum non exposé à l'ozone (référence) et exposé à l'ozone (ozone)



Au contraire, d'autres composés sont présents à des concentrations plus importantes en présence d'ozone. C'est le cas de certains aldéhydes (benzaldéhyde, décanal) et des acides benzoïque et propanoïque (Figure 10).

Figure 10 : Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en acide propanoïque du linoléum non exposé à l’ozone (référence) et exposé à l’ozone (ozone)



1.2.7. Papier peint J

Les émissions du papier peint J sont dominées par le 1-méthoxy-2-propanol et le diisopropylnaphtalène (annexe 7).

En présence d’ozone, on remarque, comme pour de nombreux autres produits, des concentrations plus importantes de diisopropylnaphtalène et surtout d’aldéhydes (notamment hexanal, décanal, formaldéhyde).

1.2.8. Papier peint L

Les principaux composés détectés à l’émission du papier peint L sont le 1-méthoxy-2-propanol, l’acide acétique, le 1-pentanol et le 1-butanol, le formaldéhyde et l’hexanal (annexe 8).

Lorsque le papier peint L est exposé à l’ozone, ses émissions ne sont pas modifiées globalement, bien que l’on constate une augmentation des concentrations d’hexanal, décanal et d’acétaldéhyde.

1.2.9. Peinture glycérophtalique

Un problème sur la chaîne analytique TD/GC/MS/FID lié au détecteur MS n'a pas permis de récupérer les résultats des analyses COV de la peinture. Pour la peinture glycérophtalique, seules les émissions d'aldéhydes par HPLC sont rapportées en annexe 9.

Les émissions d'aldéhydes par la peinture testés sont importantes avec des concentrations élevées en acétaldéhyde, propionaldéhyde, isovaléraldéhyde, valéraldéhyde et hexanal.

En présence d'ozone les émissions d'aldéhydes par la peinture glycérophtalique ne semblent pas être significativement modifiées.

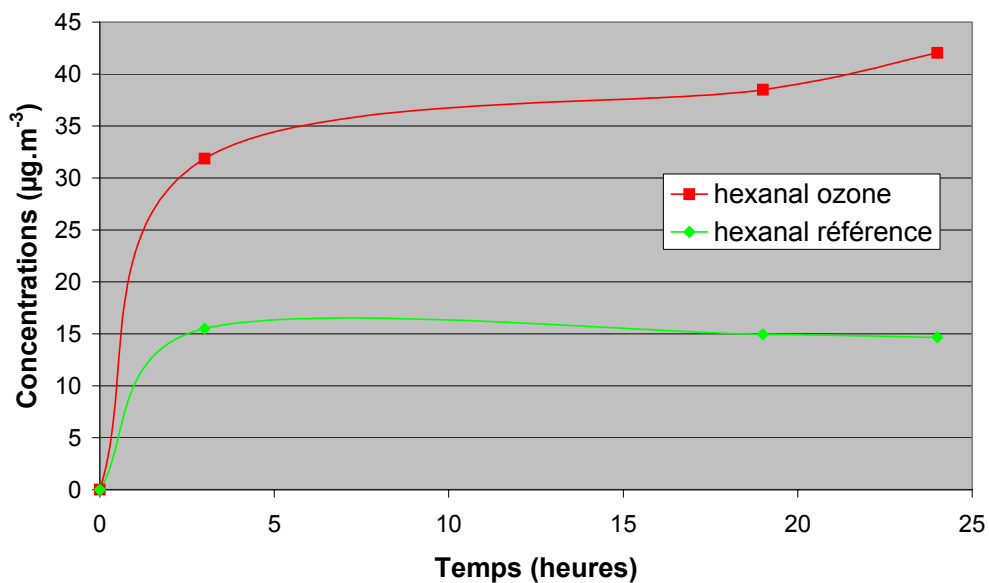
1.2.10. Lambris en pin brut

Le lambris en pin brut a été testé dans le cadre de la phase préliminaire de cette étude. Les émissions d'aldéhydes par HPLC ont été mesurées mais pas celles des COV par TD/GC/MS/FID.

Les principaux aldéhydes identifiés à l'émission du lambris en pin brut sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'hexanal (annexe 10).

En présence d'ozone, les émissions d'hexanal sont environ deux fois supérieures (Figure 11).

Figure 11 : Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) en hexanal du lambris en pin brut non exposé à l'ozone (référence) et exposé à l'ozone (ozone)



1.2.11. Dalle de plafond

Les principaux composés émis par la dalle de plafond sont le pentane, le styrène, le 2-méthylbutane, l'acétophénone, l'éthylbenzène, le benzaldéhyde et le valéraldéhyde (annexe 11).

En présence d'ozone, on remarque que les concentrations en styrène sont nettement inférieures que dans la ligne de référence (Figure 12), au contraire des concentrations de formaldéhyde et benzaldéhyde (Figure 13) qui sont nettement supérieures.

Figure 12 : Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en styrène de la dalle de plafond non exposée à l'ozone (référence) et exposée à l'ozone (ozone)

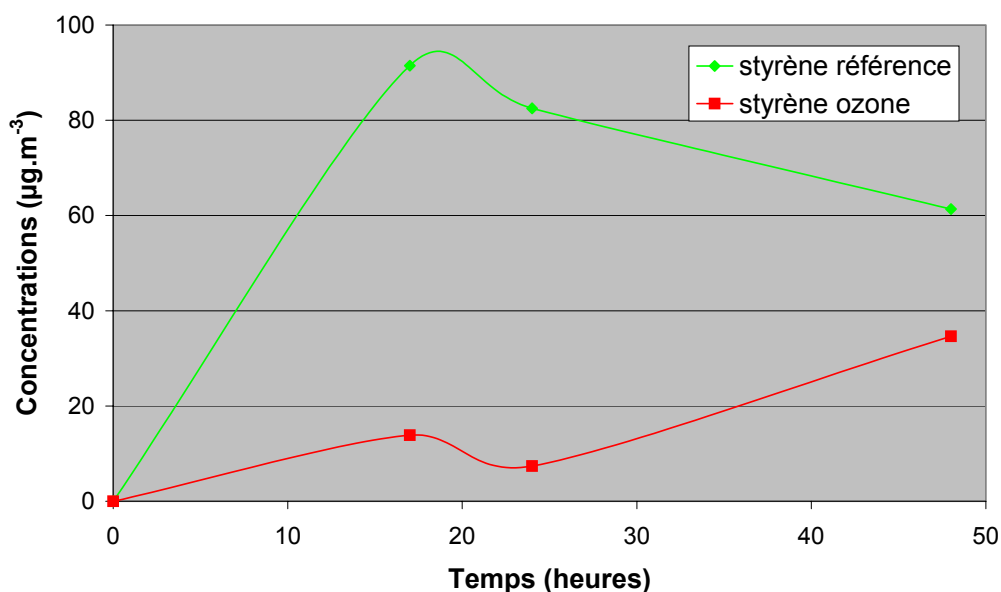
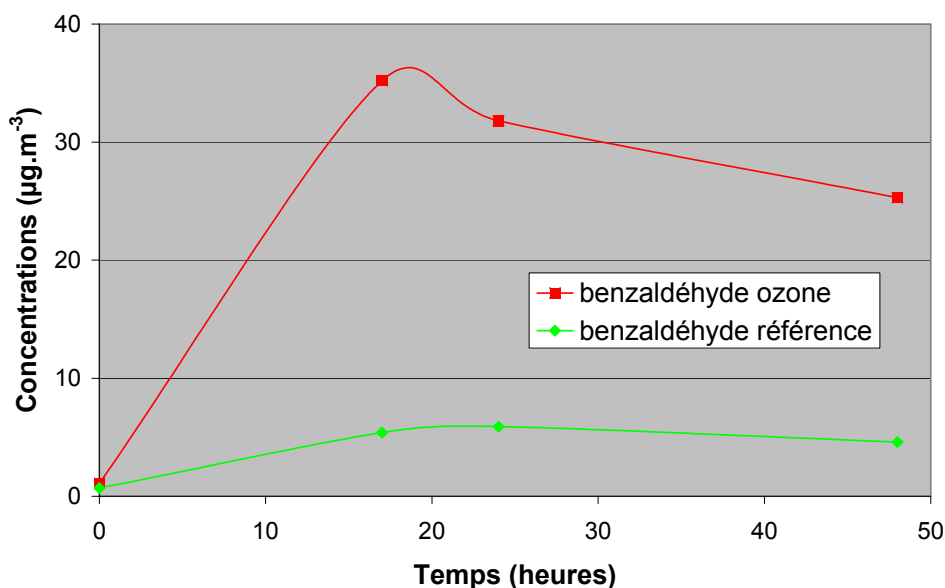


Figure 13 : Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$) en benzaldéhyde de la dalle de plafond non exposée à l'ozone (référence) et exposée à l'ozone (ozone)



1.2.12. Carreau de plâtre

Le carreau de plâtre a été testé dans la phase préliminaire de l'étude et seulement les émissions d'aldéhydes par HPLC ont été alors mesurées (annexe 12).

Le carreau de plâtre émet principalement du formaldéhyde et, dans une moindre mesure, de l'acétaldéhyde.

En présence d'ozone, les émissions d'aldéhyde du carreau de plâtre ne semblent pas être significativement modifiées.

2. INTERACTIONS ENTRE L'OZONE ET LES PRODUITS DE CONSTRUCTION TESTES

2.1. LIMITES DE L'ETUDE

2.1.1. Détermination de la vitesse de réaction

L'équation utilisée dans cette étude pour calculer la vitesse de réaction de l'ozone sur les surfaces des produits de construction testés (Eq. 2) suppose de négliger les réactions en phase homogène de l'ozone par rapport aux réactions hétérogènes. Cette simplification, très souvent utilisée dans la littérature, aboutit à la détermination d'une vitesse de réaction surestimée [Nazaroff *et al.*, 1993 ; Caño-Ruiz *et al.*, 1993 ; Weschler, 2000]. En effet, les réactions en phase gazeuse peuvent influencer la concentration d'ozone lorsqu'elles concurrencent le taux de renouvellement d'air. De plus, le rapport S/V ne tient pas compte de la surface spécifique des matériaux. Par exemple, la surface des fibres n'est pas considérée pour les moquettes.

2.1.2. Durée des essais

Les temps d'expériences retenus pour ces essais étaient généralement de 2 jours (jusqu'à 4 jours pour certains produits). Ces temps sont trop courts pour permettre une étude approfondie de la cinétique d'émissions de COV. En effet, pour caractériser l'impact sanitaire de ces émissions, on réalise généralement des essais durant 28 jours.

Cependant, la problématique de l'exposition à l'ozone des produits de construction est liée à celle de la pollution photochimique. Dans ce cas, les épisodes de production d'ozone, et le transfert extérieur-intérieur de l'ozone à fortes concentrations, sont de l'ordre de quelques heures.

Ainsi, ce travail exploratoire a permis de mettre en évidence des différences dans les émissions primaires des produits de construction exposés à l'ozone et l'identification de sous-produits réactionnels (principalement des aldéhydes).

2.1.3. Interférences dues à l’ozone

Des interférences lors de prélèvements de COV en présence d’ozone ont été mises en évidence par la détection de traces de produits de dégradation du TENAX [Clausen et Wolkoff, 1997], tels que l’acétophénone, le benzaldéhyde, l’acide benzoïque, le phénol [Middletich *et al.*, 1988]. Il apparaît que la formation de ces composés est fonction du temps d’échantillonnage ainsi que de la concentration d’ozone [Morrison, 1999]. De plus, l’ozone et les COV adsorbés sur le TENAX continuent de réagir sur la surface de l’adsorbant, entraînant ainsi la formation de produits de réaction [Morrison, 1999]. C’est par exemple à ce titre que nous n’avons pas discuté des concentrations en nonanal qui reflètent vraisemblablement plus l’action de l’ozone sur le TENAX qu’un sous-produit réactionnel.

A l’avenir, un travail spécifique sera nécessaire pour optimiser les méthodes de prélèvement des COV sur supports adsorbant en présence d’ozone et pour leur analyse par TD/GC/MS/FID.

Cet artéfact analytique ne concerne pas la mesure des aldéhydes par HPLC car un épurateur (scrubber) d’ozone à base d’iodure de potassium (KI) est utilisé lors des prélèvements sur cartouche DNPH pour éliminer les interférences dues à l’ozone lors de l’échantillonnage et l’analyse des aldéhydes par HPLC [Arnts et Tejada, 1989 ; Kleindienst *et al.*, 1998].

2.2. COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS AVEC LES DONNEES DE LA LITTERATURE

2.2.1. Abatement de l’ozone au contact des produits de construction

Une élimination significative de l’ozone a été observée lors de ces essais pour la plupart des douze produits de construction testés. Les taux d’abattement de l’ozone observés ainsi que les constantes de réaction calculées sont en bon accord avec les données de la littérature.

Par exemple, les constantes de réaction de l’ozone sur des moquettes mesurées lors de précédentes études sont de l’ordre de 25 h^{-1} [Kleno *et al.*, 2001] alors que les 4 moquettes testées dans la présente étude ont des constantes de réaction comprises entre 15 et 25 h^{-1} . De même, on peut comparer la constante de réaction de l’ozone sur le lambris en pin brut (40 h^{-1}) est avec celle calculée par [Kleno *et al.*, 2001] pour un panneau de bois non traité ($28,2 \text{ h}^{-1}$).

Ces abattements d’ozone reflètent vraisemblablement des réactions hétérogènes à la surface des produits de construction testés et des réactions homogènes en phase gazeuse, en particulier pour les produits présentant les constantes de réaction les plus importantes et émettant des composés à double liaisons carbone-carbone insaturées. C’est vraisemblablement le cas du lambris en pin brut, puissant émetteur de terpènes, et de la moquette envers textile.

2.2.2. Modifications des émissions chimiques des produits de construction

Certains des essais réalisés dans le cadre de cette étude ont montré des modifications significatives des émissions chimiques des produits de construction lorsqu’ils sont exposés à l’ozone. Dans la littérature, on parle généralement des émissions primaires pour qualifier les émissions chimiques des produits de construction non exposés à l’ozone et des émissions secondaires lorsque l’exposition à l’ozone des produits entraîne soit l’augmentation des concentrations des certains composés, soit l’apparition de nouveaux sous-produits réactionnels.

Dans le cadre de cette étude, nous avons relevé deux types de modifications selon les différents produits :

- ✓ Diminution des émissions primaires,
- ✓ Identification des émissions secondaires.

Tout d'abord, nous avons identifié une diminution des émissions primaires pour la moquette envers textile, le linoléum et la dalle de plafond.

Pour la moquette envers textile, nous avons constaté une diminution des concentrations en 4-phénylcyclohexène et en alcènes en C12. Des observations comparables ont également été rapportées [Morrison, 1999 ; Morrison et Nazaroff, 2002]. Pour le revêtement de sol en linoléum, les essais ont montré une baisse des émissions primaires de 1-pentène-3-ol, de 2-pentanone, d'heptane et d'acide acétique en présence d'ozone. Enfin, les concentrations de styrène à l'émission de la dalle de plafond sont également fortement réduites en cas d'exposition à l'ozone.

On constate que les composés dont les émissions primaires sont modifiées sont principalement des composés présentant des doubles liaisons carbone-carbone insaturées suggérant une oxydation de l'ozone sur ces insaturations [Weschler, 2000].

Il est d'ailleurs dommage de n'avoir pas disposé des mesures des COV émis par le lambris en pin brut (première phase de l'étude) afin d'étudier les réactions homogènes entre les terpènes (tels que le pinène, fortement émis par le pin) et l'ozone [Clausen *et al.*, 2001 ; Weschler, 2000 ; Wilkins *et al.*, 2001 ; Wolkoff *et al.*, 1999 ; 2000].

Les essais réalisés dans le cadre de cette étude ont également permis d'identifier les émissions secondaires de certains produits de construction exposés à l'ozone. Les sous-produits réactionnels mis en évidence sont principalement des aldéhydes, ce qui est en accord avec la littérature [Moriske *et al.*, 1999 ; Morrison, 1999 ; Morrison et Nazaroff, 2002]. Les principaux aldéhydes identifiés sont l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le décane, et, dans une moindre mesure, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

On remarquera ainsi les émissions secondaires de la moquette envers textile (heptanal, octanal, décane), de la moquette envers PVC (hexanal), de la moquette envers mousse (hexanal, heptanal, 2-nonanal, décane), du revêtement de sol PVC (hexanal, heptanal, octanal, décane), du linoléum (benzaldéhyde, décane, acides benzoïque et propanoïque), du papier peint J (hexanal, décane, formaldéhyde), du papier peint L (hexanal, décane, acétaldéhyde), du lambris en pin brut (hexanal, formaldéhyde, acétaldéhyde) et de la dalle de plafond (formaldéhyde, benzaldéhyde).

CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail de recherche consistait à mettre au point un banc d'exposition à l'ozone des produits de construction en s'inspirant des techniques de chambres d'essai d'émission, à étudier l'élimination de l'ozone au contact de différents produits de construction et les modifications des émissions chimiques de ces produits en cas d'exposition à l'ozone.

Le banc qui a été conçu et assemblé est composé de deux lignes d'essai parallèles. La première ligne est alimentée en air propre (référence). Elle permet donc de caractériser les émissions de polluants (COV et aldéhydes) des produits de construction qui y sont conditionnés. Sur la seconde ligne, sont connectés un générateur et un analyseur d'ozone en continu. Elle permet donc de caractériser les interactions entre l'ozone et les produits de construction et les modifications des émissions de ces produits.

Douze séries d'expériences ont été réalisées sur différents produits de construction (quatre moquettes, un revêtement de sol PVC et un linoléum, deux papiers peints, une peinture, un carreau de plâtre, un lambris en pin brut et une dalle de plafond) exposés ou non à l'ozone pendant plusieurs jours.

Ces expériences montrent clairement d'une part l'élimination de l'ozone au contact des différents produits testés avec des abattements compris entre 7 et 75 % des concentrations d'entrée en ozone. Ainsi, l'ozone est moins réactive sur la peinture et le revêtement de sol en linoléum alors qu'elle est particulièrement réactive sur le lambris en pin brut, le carreau de plâtre, les papiers peints et les moquettes.

Le banc d'exposition à l'ozone ainsi mis au point permet d'établir une classification des produits de construction selon leur réactivité vis-à-vis de l'ozone.

Par ailleurs, ces premières expériences ont également mis en évidence une modification des émissions chimiques des produits de construction exposés à l'ozone.

Les modifications des émissions primaires ont été montrées pour la moquette envers textile, le linoléum et la dalle de plafond. Dans ces trois cas, nous avons constaté des diminutions des concentrations de certains composés présentant tous des doubles liaisons carbone-carbone insaturées, ce qui suggère que l'ozone a réagi sur ces liaisons.

D'autre part, des émissions secondaires ont été mises en évidence pour la plupart des douze produits testés. Les sous-produits réactionnels identifiés sont principalement des aldéhydes et notamment l'hexanal, l'heptanal, l'octanal, le décanal, le formaldéhyde et l'acétaldéhyde.

Ces observations en accord avec la littérature suggèrent que le banc conçu dans le cadre de ce travail de recherche est un outil pertinent pour étudier les mécanismes réactionnels de l'ozone sur les produits de construction et, d'une manière plus générale, pour caractériser l'impact potentiel de l'ozone sur la qualité de l'air intérieur.

La mise au point du banc d'exposition à l'ozone des produits de construction et les résultats de des essais préliminaires font l'objet d'une publication acceptée pour présentation à la conférence internationale Healthy Buildings 2003 qui présentée en annexe 13 (*Experimental study of reactions between ozone and building products*, M. Nicolas, O. Ramalho and F. Maupetit, paper accepted for Healthy Buildings 2003, Singapore, December 2003).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AFNOR ; 1986

Qualité de l'air. Atmosphères ambiantes. Dosage de l'ozone dans l'air. Méthode par absorption UV.
NF X 43-024,

AFNOR ; 2002

Dosage du formaldéhyde et d'autres composés carbonylés. Partie 3 : Méthode par échantillonnage actif.
NF ISO 16000 - 3

AIRPARIF ; 2002

www.airparif.asso.fr

ALLEN WADDEN ROSS ; 1978

Characterization of potential indoor sources of ozone.
American Industrial Hygiene Association, 39, 466-471

ARNTS TEJADA ; 1989

2,4 DNP coated silica gel cartridge method for the determination of formaldehyde in air : identification of an ozone interference.
Environmental Science and Technology, 23, 1428-1430

BROWN SIM ABRAMSON GRAY ; 1994

Concentrations of VOC in indoor air - A review.
Indoor Air, 4, 123-134

BROWN ; 1999

Occurrence of Volatile Organic Compounds in Indoor Air.
Organic Indoor Air Pollutant, WILEY-VCH, 171-184

CANO-RUIZ KONG BALAS NAZAROFF ; 1993

Removal of reactive gases at indoor surfaces : combining mass transport and surface kinetics.
Atmospheric Environment, 13, 2039-2050

CEN ; 2001

Building Products. Determination of the emission of volatile organic compounds. Part 1 : Emissions test chamber method.
CEN/TC 264/WG 7 N139,

CLAUSEN WILKINS WOLKOFF NIELSEN ; 2001

Chemical and biological evaluation of a reaction mixture of R-(+)-limonene/ozone - Formation of strong airway irritants.
Environment International, 26, 511-522

CLAUSEN WOLKOFF ; 1997

Degradation products of Tenax ta formed during sampling and thermal desorption analysis : indicators of reactive species indoors.
Atmospheric Environment, 31, 715-725

COCHET ; 2001

Mieux connaître les risques sanitaires dans les bâtiments.
Réseaux Asthme, Mars 2001, 3-5

COCKER CLEGG FLAGAN SEINFELD ; 2001

The effect of water on gas-particle partitioning of secondary organic aerosol. Part 1 : α -pinene/ozone system.
Atmospheric Environment, 35, 6049-6072

COX PENKETT ; 1972

Effect of relative humidity on the disappearance of ozone and SO₂ in contained systems.
Atmospheric Environment, 6, 365-368

FINLAYSON-PITTS PITTS ; 2000

Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments, applications.
Academic Press

GEIGER KORTE SCHRADER ; 2002

Development of a simple gradient LC-IR interface for the detection of terpenoids from α -pinene/ozone reaction.
Journal of chromatography, 922, 99-110

GROSJEAN GROSJEAN ; 1996

Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with 1-alkenes.
Atmospheric Environment, 24, 4107-4113

ISO ; 2000

Indoor Air. Part 6 : Determination of volatil organic compound in indoor and chamber by active sampling on Tenax TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MS/FID.
ISO/DIS 16000-6

JONES ; 1999

Indoor air quality and health.
Atmospheric Environment, 33, 4535-4564

KIRCHNER AUBREE DERANGERE RIBERON SKODA ; 1999

Audit de qualité d'air dans les immeubles de bureaux. Justification des choix méthodologiques.
ADEME-CSTB, EAE/SB-99010b,

KIRCHNER PASQUIER GAUVIN GOLLIOT PIETROWSKI COCHET ; 2002

Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. Rapport Exécutif : de la phase préparatoire aux premiers résultats de l'étude pilote.
Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, DD/SB-2002-05

KLEINDIENST CORSE BLANCHARD ; 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

KLENO CLAUSEN WESCHLER WOLKOFF ; 2001

Determination of ozone removal rates by selected building products using the FLEC emission cell.
Environmental Science and Technology, 35, 2548-2553

KNUDSEN NIELSEN CLAUSEN WILKINS WOLKOFF ; 2000

Sensory evaluation of the impact of ozone on emissions from building materials.
Healthy Buildings, 4, 217-222

LE CLOIREC ; 1998

Les composés organiques volatils (cov) dans l'environnement.
Paris : Lavoisier TEC & CO

LEE LAM FAI ; 2001

Characterization of VOCs, ozone, PM10 emissions from office equipment in an environmental chamber.
Building and environment, 36, 837-842

LEE VALLARINO DUMYAHN OZKAYNAK SPENGLER ; 1999

Ozone decay rates in residences.
Journal of Air and Waste Management Association, 49, 1238-1244

LEOVIC SHELDON WHITAKER HETES CALGANI BASKIR ; 1996

Measurement of indoor air emissions from dry-process photocopy machines.
Journal of air and waste management association, 46, 821-829

MIDDLETICH ZLATIS SCHWARTZ ; 1988

Trace analysis of volatile polar organics : problems and prospects.
Journal of Chromatographic Science, 26, 150-152

MINISTERE DE L'AMENAGEMENT DU TERRITOIRE ET DE L'ENVIRONNEMENT ; 2002

Décret n 2002-213 du 15 février 2002 portant transposition des directives 1999/30/CE du Conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du Parlement Européen et du Conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret n 98-360 du 6 mai 1998 relatif 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 et aux valeurs limites.
Journal Officiel de la République Française, 2002-21

MORISKE EBERT KONIECZNY MENK SCHODUBE ; 1998

Concentrations and decay rates of ozone in ia in dependence on building and surfaces materials.
Toxicology Letters, 96.97, 319-323

MORRISON NAZAROFF ; 1999

Emissions of odorous oxidized compounds from carpet after ozone exposure.
Indoor Air, 4, 664-669

MORRISON NAZAROFF ; 2000

The rate of ozone uptake on carpets : experimental studies.
Environmental Science and Technology, 34, 4963-4968

MORRISON NAZAROFF ; 2002

Ozone interactions with carpets : secondary emissions of aldehydes.
Environmental Science and Technology, 36, 2185-2192

MORRISON ; 1999

Ozone-surface interactions : investigations of mechanisms, kinetics, mass transport; and implications for indoor indoor air quality.
Thèse Université de Berkeley, LBNL 4504

MUELLER LOEB MAPES ; 1973

Decomposition rates of ozone in living areas.
Environmental Science and Technology, 7, 342-346

NAZAROFF CASS ; 1986

Mathematical modelling of chemically reactive pollutants in indoor air.
Environmental Science and Technology, 20, 924-934

NAZAROFF GADGIL WESCHLER ; 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

NIU TUNG BURNETT ; 2001

Ozone emission rate testing and ranking method using environmental chamber.
Atmospheric Environment, 35, 2143-2151

PARLEMENT EUROPEEN ET CONSEIL DE L'UNION EUROPEENNE ; 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

REISS RYAN KOUTRAKIS TIBBETTS ; 1995a

Ozone reactive chemistry on interior latex paint.
Environmental Science and Technology, 29, 1906-1912

REISS RYAN TIBBETS KOUTRAKIS ; 1995b

Measurement of organics acids, aldehydes and ketones in residential environments and their relation to ozone.
Journal of Air and Waste Management Association, 45, 811-822

ROHR WESCHLER KOUTRAKIS SPENGLER ; 2003

Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting.
Aerosol Science and Technology, 37, 65-78

SABERSKY SINEMA SHAIR ; 1973

Concentrations, decay rates, and removal of ozone and their relation to establishing clean indoor air.
Environmental Science and Technology, 7, 347-353

SARWAR CORSI ALLEN WESCHLER ; 2003

The significance of secondary organic aerosol formation and growth in buildings: experimental and computational evidence.
Atmospheric Environment, 37, 1365-1381

SHAUGHNESSY WESCHLER SEXTRO AGALVE ; 1999

Growth of sub-micron particles as a consequence of ozone/surface reaction : preliminary data.
Indoor Air, 4, 1072-1077

WESCHLER HODGSON WOOLEY ; 1992

Indoor chemistry : ozone, VOC, carpets.
Environmental Science and Technology, 26, 2371-2377

WESCHLER SHIELDS ; 1989

Indoor ozone exposures.
JACPA, 39, 1562-1568

WESCHLER SHIELDS ; 1996

Production of the hydroxyl radical in indoor air.
Environmental Science and Technology, 30, 3250-3258

WESCHLER SHIELDS ; 1997

Potential reaction among indoor pollutants.
Atmospheric Environment, 31, 3487-3495

WESCHLER SHIELDS ; 1999

Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particules.
Atmospheric Environment, 33, 2301-2312

WESCHLER SHIELDS ; 2000

The influence of ventilation on reactions among indoor pollutants : modeling and experimental observations.
Indoor Air, 10, 92-100

WESCHLER ; 2000

Ozone in indoor environment : concentration and chemistry.
Indoor Air, 10, 269-288

WHO ; 2000

Air Quality Guidelines For Europe. Second Edition.
WHO Regional Publications - European Series n 91, ISBN 1358 3 / ISSN 0378-2255

WILKINS CLAUSEN WOLKOFF LARSEN HAMMER LARSEN HANSEN NIELSEN ; 2001

Formation of strong airway irritants in misture of isoprene/ozone mixtures and isoprene/ozone/nitrogen dioxide.
Environmental Health Perspectives, 109-9, 937-941

WOLKOFF CLAUSEN JENSEN NIELSEN WILKINS ; 1997

Are we measuring the relevant indoor pollutants ?
Indoor Air, 7, 92-106

WOLKOFF CLAUSEN WILKINS HOUGAARD NIELSEN ; 1999

Formation of strong airway irritants in a model mixture of (+)- α -pinene/ozone.
Atmospheric Environment, 33, 693-698

WOLKOFF CLAUSEN WILKINS NIELSEN ; 2000

Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures.
Indoor Air, 10, 82-91

WOLKOFF NIELSEN ; 2001

Organic compounds in indoor air - their relevance for perceived indoor air quality.
Atmospheric Environment, 35, 4407-4417

WOLKOFF ; 1998

How to measure and evaluate VOC emissions from building products - A perspective.
The Science of the total environment, 227, 197-213

YRIEIX MAUPETIT RAMALHO ; 2002

Banc de qualité sur les émissions de COV à partir des composants de construction bois.
CSTB-CTBA, 98 01 055

ZHANG LIOY ; 1994

Ozone in residential air : concentrations, I/O ratios, indoor chemistry and exposures.
Indoor Air, 4, 95-105

ANNEXES

Annexe 1 :
Emissions de la moquette envers textile

Moquette envers textile

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence						ligne ozone					
	0 h	16 h	24 h	40 h	65 h	89 h	0 h	16 h	24 h	40 h	65 h	89 h
4-phénylcyclohexène		1,2	1,0	0,7	0,6	0,5		0,5	0,4	0,2	0,2	0,1
dipropylène glycol		12,5	12,8	9,4	10,1	9,5		11,2	11,7	8,0	8,4	9,3
phénylméthanol		1,8	1,8	1,3	1,3	1,2		1,5	1,7	0,9	1,1	1,2
alcènes C12		4,8	4,8	3,7	4,1	4,0		2,5	3,3	2,3	2,7	2,8
cétone inconnue (PM 100)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		2,2	1,9	0,9	0,5	1,1
heptanal		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0		3,9	2,9	2,1	2,0	1,9
octanal	0,3	0,9	0,8	0,7	0,5	0,5		3,7	3,6	2,2	2,0	1,9
nonanal	0,8	3,0	2,8	1,8	1,8	1,6	0,4	23,6	20,8	14,4	12,6	13,2
décanal	0,4	0,7	0,9	0,6	0,6	0,6	0,3	8,4	6,7	5,4	3,7	4,2

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence						ligne ozone					
	0 h	16 h	24 h	40 h	65 h	89 h	0 h	16 h	24 h	40 h	65 h	89 h
4-phénylcyclohexène		1,5	1,3	0,9	0,8	0,6	0,0	0,6	0,5	0,3	0,3	0,1
dipropylène glycol		16,0	16,4	12,0	12,9	12,2	0,0	14,3	15,0	10,2	10,8	0,1
phénylméthanol		2,3	2,3	1,7	1,7	1,5	0,0	1,9	2,2	1,2	1,4	0,1
alcènes C12		6,1	6,1	4,7	5,2	5,1	0,0	3,2	4,2	2,9	3,5	0,1
cétone inconnue (PM 100)		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8	2,4	1,2	0,6	0,1
heptanal		0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	3,7	2,7	2,6	0,1
octanal	0,4	1,2	1,0	0,9	0,6	0,6	0,0	4,7	4,6	2,8	2,6	0,1
nonanal	1,0	3,8	3,6	2,3	2,3	2,0	0,5	30,2	26,6	18,4	16,1	0,1
décanal	0,5	0,9	1,2	0,8	0,8	0,8	0,4	10,8	8,6	6,9	4,7	0,1

Moquette envers textile

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	16 h	24 h	40 h	0 h	16 h	24 h	40 h
Formaldéhyde	0,5	7,6	7,0	6,6	0,6	9,7	10,0	10,7
Acétaldéhyde	3,6	5,1	5,8	5,8	4,1	6,1	6,8	6,4
Propionaldéhyde	0,7	0,4	0,5	0,5	0,2	1,0	0,8	0,9
Crotonaldéhyde	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2
Butyraldéhyde	0,1	0,4	0,6	0,5	0,1	0,7	0,7	0,6
Benzaldéhyde	0,1	0,4	0,6	0,5	0,1	0,7	0,7	0,6
Isovaléraldéhyde	0,0	0,1	0,3	1,3	0,3	2,1	1,3	0,8
Valéraldéhyde	0,1	1,4	1,2	2,9	0,6	2,1	2,9	1,4
o-Tolualdéhyde	0,5	0,7	0,6	0,4	0,5	1,1	1,0	1,0
m/p-Tolualdéhyde	0,5	0,8	1,0	1,0	0,7	2,0	3,1	2,7
Hexaldéhyde	0,0	0,5	0,6	0,6	0,1	2,7	2,6	2,2

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	16 h	24 h	40 h	0 h	16 h	24 h	40 h
Formaldéhyde	0,7	9,7	8,9	8,4	0,8	12,4	12,8	13,6
Acétaldéhyde	4,6	6,6	7,4	7,4	5,2	7,9	8,7	8,2
Propionaldéhyde	0,8	0,5	0,7	0,6	0,2	1,3	1,1	1,2
Crotonaldéhyde	0,0	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Butyraldéhyde	0,1	0,4	0,7	0,6	0,2	0,9	0,9	0,7
Benzaldéhyde	0,1	0,4	0,7	0,6	0,2	0,9	0,9	0,7
Isovaléraldéhyde	0,0	0,1	0,4	1,7	0,4	2,7	1,7	1,0
Valéraldéhyde	0,2	1,8	1,5	3,8	0,8	2,6	3,8	1,8
o-Tolualdéhyde	0,6	0,9	0,8	0,5	0,7	1,4	1,3	1,3
m/p-Tolualdéhyde	0,6	1,0	1,3	1,3	0,9	2,6	4,0	3,4
Hexaldéhyde	0,0	0,6	0,8	0,8	0,1	3,5	3,3	2,8

Annexe 2 :
Emissions de la moquette envers PVC

Moquette envers PVC

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	24 h	42 h	0 h	3 h	24 h	42 h
Formaldéhyde	0,6	39,2	24,6	21,5	0,8	48,7	35,3	32,1
Acétaldéhyde	4,7	4,5	4,1	4,8	3,8	7,3	7,1	6,8
Propionaldéhyde	0,3	0,6	0,5	0,4	0,2	2,7	2,8	2,9
Crotonaldéhyde	0,1	0,3	0,2	0,1	0,1	0,4	0,8	0,5
Butyraldéhyde	0,3	0,7	1,3	1,5	0,2	2,2	2,0	1,7
Benzaldéhyde	0,3	0,7	1,3	1,5	0,2	2,2	2,0	1,7
Isovaléraldéhyde	0,3	0,7	1,3	1,5	0,2	2,2	2,0	1,7
Valéraldéhyde	0,3	1,4	1,8	1,2	0,4	2,1	2,1	1,8
o-Tolualdéhyde	0,2	0,7	1,7	1,3	0,2	1,1	1,4	2,7
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,2	1,0	1,0	0,2	0,8	0,8	1,3
Hexaldéhyde	0,0	0,4	0,4	0,7	0,0	4,8	6,7	6,9

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	24 h	42 h	0 h	3 h	24 h	42 h
Formaldéhyde	0,7	50,2	31,5	27,5	1,1	62,4	45,1	41,1
Acétaldéhyde	6,1	5,7	5,3	6,1	4,8	9,4	9,0	8,7
Propionaldéhyde	0,3	0,7	0,7	0,5	0,2	3,5	3,5	3,7
Crotonaldéhyde	0,1	0,4	0,2	0,2	0,1	0,5	1,1	0,6
Butyraldéhyde	0,4	0,9	1,7	1,9	0,2	2,8	2,6	2,2
Benzaldéhyde	0,4	0,9	1,7	1,9	0,2	2,8	2,6	2,2
Isovaléraldéhyde	0,4	0,9	1,7	1,9	0,2	2,8	2,6	2,2
Valéraldéhyde	0,4	1,8	2,3	1,5	0,4	2,6	2,6	2,3
o-Tolualdéhyde	0,2	0,9	2,2	1,6	0,2	1,4	1,8	3,4
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,2	1,3	1,3	0,3	1,0	1,0	1,6
Hexaldéhyde	0,0	0,5	0,6	0,8	0,1	6,2	8,6	8,9

Annexe 3 :
Emissions de la moquette envers bitume

Moquette envers bitume

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
alcanes C12		48,7						
décaméthylcyclopentasiloxane		12,8				10,3		
phénol		9,3				5,2	5,7	
nonanal		8,7				23,4	12,0	5,6
undécane		8,6				5,8		
2-butoxyéthanol		5,8				6,9		
1-3-5-tris(triméthylsiloxy)benzène		5,1						
2-butanone						4,5		
2-éthylhexanol						6,5		
décanal						7,5	4,4	
ester				5,6				
octanal						5,5		
alcènes C12						26,4		
TVOC	0,0	99,0	0,0	5,6	0,0	102,2	22,1	5,6

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
alcanes C12		62,4						
décaméthylcyclopentasiloxane		16,4				13,2		
phénol		11,9				6,6	7,3	
nonanal		11,1				30,0	15,4	7,2
undécane		11,0				7,5	0,0	0,0
2-butoxyéthanol		7,4				8,8	0,0	0,0
1-3-5-tris(triméthylsiloxy)benzène		6,5				0,0	0,0	0,0
2-butanone		0,0				5,8	0,0	0,0
2-éthylhexanol		0,0				8,4	0,0	0,0
décanal		0,0				9,7	5,7	0,0
ester		0,0		7,2		0,0	0,0	0,0
octanal		0,0		0,0		7,1	0,0	0,0
alcènes C12		0,0		0,0		33,8	0,0	0,0
TVOC	0,0	126,7	0,0	7,2	0,0	130,8	28,3	7,2

Moquette envers bitume

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,5	9,2	5,3	8,2	0,5	8,0	8,2	6,5
Acétaldéhyde	0,9	2,0	1,6	3,2	0,9	3,3	3,2	2,7
Propionaldéhyde	0,1	0,3	0,3	0,6	0,2	0,8	0,6	0,4
Crotonaldéhyde	0,1	0,3	0,3	0,4	0,1	0,5	0,4	0,2
Butyraldéhyde	0,2	0,4	0,4	0,6	0,1	0,6	0,6	0,3
Benzaldéhyde	0,7	2,5	1,6	1,8	1,0	2,6	1,8	1,0
Isovaléraldéhyde	0,0	0,1	0,3	1,3	0,3	2,1	1,3	0,8
Valéraldéhyde	0,1	1,1	0,9	2,3	0,5	1,6	2,3	1,1
o-Tolualdéhyde	0,1	0,2	0,9	6,2	3,9	0,4	6,2	1,6
m/p-Tolualdéhyde	0,4	0,3	1,2	3,5	2,6	1,2	3,5	2,5
Hexaldéhyde	0,4	0,9	0,6	2,5	0,4	5,0	2,5	1,9

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,6	11,8	6,8	10,5	0,6	10,2	10,5	8,3
Acétaldéhyde	1,2	2,6	2,0	4,1	1,2	4,2	4,1	3,5
Propionaldéhyde	0,1	0,4	0,4	0,8	0,3	1,0	0,8	0,5
Crotonaldéhyde	0,1	0,4	0,4	0,5	0,1	0,6	0,5	0,3
Butyraldéhyde	0,3	0,5	0,5	0,8	0,1	0,8	0,8	0,4
Benzaldéhyde	0,9	3,2	2,0	2,3	1,3	3,3	2,3	1,3
Isovaléraldéhyde	0,0	0,1	0,4	1,7	0,4	2,7	1,7	1,0
Valéraldéhyde	0,1	1,4	1,2	2,9	0,6	2,0	2,9	1,4
o-Tolualdéhyde	0,1	0,3	1,2	7,9	5,0	0,5	7,9	2,0
m/p-Tolualdéhyde	0,5	0,4	1,5	4,5	3,3	1,5	4,5	3,2
Hexaldéhyde	0,5	1,2	0,8	3,2	0,5	6,4	3,2	2,4

Annexe 4 :
Emissions de la moquette envers mousse

Moquette envers mousse

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
toluène		28,7				27,5		
2-butanone		28,5				32,8		
2-éthyl hexanol		13,7	7,0	4,0		10,8	6,8	5,9
2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol	12,4	7,5	5,9	4,1			3,9	
2-éthyl hexyl acrylate		6,0	5,6	3,8		5,0	4,4	5,3
benzaldéhyde		5,2				6,9	7,2	9,2
1-3-5, tris(triméthylsiloxo)-benzène		5,0				4,4		
2,2,4,6,6-Pentaméthylheptane		4,1						
décaméthylcyclopentasiloxane		4,1				4,5		
2-nonène						11,2	4,1	
décanal						7,2		
Ester						4,0		
heptanal						5,9	4,1	4,5
hexaméthylcyclotrisiloxane								4,5
nonanal						20,9	13,7	14,5
octanal						4,0		
TVOC	17,3	102,7	18,5	11,9	0,0	145,1	44,2	43,9

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
toluène		36,8				35,2		
2-butanone		36,5				42,0		
2-éthyl hexanol		17,5	9,0	5,1		13,8	8,6	7,6
2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol	15,8	9,6	7,6	5,2		0,0	5,0	0,0
2-éthyl hexyl acrylate	0,0	7,7	7,1	4,9		6,3	5,6	6,7
benzaldéhyde	0,0	6,6	0,0	0,0		8,8	9,2	11,8
1-3-5, tris(triméthylsiloxo)-benzène	0,0	6,3	0,0	0,0		5,6	0,0	0,0
2,2,4,6,6-Pentaméthylheptane	0,0	5,2	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
décaméthylcyclopentasiloxane	0,0	5,2	0,0	0,0		5,8	0,0	0,0
2-nonène	0,0	0,0	0,0	0,0		14,3	5,3	0,0
décanal	0,0	0,0	0,0	0,0		9,2	0,0	0,0
Ester	0,0	0,0	0,0	0,0		5,1	0,0	0,0
heptanal	0,0	0,0	0,0	0,0		7,6	5,2	5,8
hexaméthylcyclotrisiloxane	0,0	0,0	0,0	0,0		0,0	0,0	5,8
nonanal	0,0	0,0	0,0	0,0		26,7	17,6	18,6
octanal	0,0	0,0	0,0	0,0		5,2	0,0	0,0
TVOC	22,2	131,5	23,7	15,2	0,0	185,7	56,5	56,2

Moquette envers mousse

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,7	8,8	6,6	8,1	1,2	11,4	8,1	13,0
Acétaldéhyde	0,9	1,2	1,5	2,4	1,1	3,3	2,4	4,3
Propionaldéhyde	0,1	0,2	0,2	1,5	0,1	1,0	1,5	0,9
Crotonaldéhyde	0,2	1,6	0,3	0,6	0,1	2,1	0,6	0,3
Butyraldéhyde	0,5	0,2	0,3	0,4	0,2	0,6	0,4	0,5
Benzaldéhyde	1,9	6,3	4,1	4,3	1,4	9,7	4,3	9,8
Isovaléraldéhyde	0,1	0,3	0,3	1,0	0,3	1,7	1,0	2,8
Valéraldéhyde	0,1	1,2	1,2	2,4	0,1	1,8	2,4	2,1
o-Tolualdéhyde	0,2	0,2	0,8	2,4	0,0	0,2	2,4	2,4
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,5	0,8	5,5	0,3	0,3	5,5	1,6
Hexaldéhyde	0,5	0,7	0,4	2,3	0,0	4,9	2,3	4,7

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,9	11,3	8,4	10,4	1,5	14,6	10,4	16,6
Acétaldéhyde	1,2	1,5	1,9	3,1	1,4	4,2	3,1	5,5
Propionaldéhyde	0,1	0,3	0,3	1,9	0,1	1,3	1,9	1,2
Crotonaldéhyde	0,3	2,0	0,4	0,8	0,1	2,7	0,8	0,4
Butyraldéhyde	0,6	0,3	0,4	0,5	0,3	0,8	0,5	0,6
Benzaldéhyde	2,4	8,1	5,2	5,5	1,8	12,4	5,5	12,5
Isovaléraldéhyde	0,1	0,4	0,4	1,3	0,4	2,2	1,3	3,6
Valéraldéhyde	0,1	1,5	1,5	3,1	0,1	2,3	3,1	2,7
o-Tolualdéhyde	0,3	0,3	1,0	3,1	0,0	0,3	3,1	3,1
m/p-Tolualdéhyde	0,3	0,6	1,0	7,0	0,4	0,4	7,0	2,0
Hexaldéhyde	0,6	0,9	0,5	2,9	0,0	6,3	2,9	6,0

Annexe 5 :
Emissions du revêtement de sol PVC

Revêtement de sol PVC

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
2-butanone		4557,8	3124,1	3049,0		5347,7	3255,9	2928,1
toluène		418,7	213,2	198,6		453,2	240,0	209,6
2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol		291,2	223,5	221,3		187,0	209,7	210,7
2-éthyl hexyl acrylate		160,5	106,5	79,3		142,4	95,3	71,9
benzaldéhyde + phénol		73,9	43,9	31,6		65,0	38,0	32,9
2-éthylhexanol		72,8	28,9	21,9		54,5	34,3	25,0
hexaméthylcyclotétrasiloxane	3,4	62,1	24,1	17,5		4,3	6,6	
acétone + tert-butanol		57,5	32,8	34,1		55,0	34,0	32,6
acide 2-éthyl hexanoïque		51,3	41,6	38,3		38,7	37,9	32,2
tridécano		48,5				48,5		
acétate d'éthyle		42,5	28,8	28,0		53,5	31,1	27,5
isopropyl acétate		27,5	17,9	15,7		35,3	21,3	18,9
2,2,4,6,6-pentaméthyl heptane		24,5	15,7	15,1		29,9	17,4	15,0
cyclohexanone		21,0	10,2	8,6		16,4	9,5	7,5
1-méthyl-2-pyrrolidinone		18,5	13,3	10,6		18,0	12,7	10,1
1,2-propanediol		11,4						
1-phényl-2-éthoxy-éthane-1-one		8,0	7,2	6,9		8,1	7,1	6,7
heptane		7,8				5,8		
phénylméthanol		7,8	5,4	4,6		4,6	5,4	4,1
tétradécano		7,7	5,3	4,7		7,4	5,9	4,8
1,3,5-tris(triméthyl)siloxy-benzène		6,5						
1,4-dioxane		5,6				6,6		
1-butanol						4,2		
2-butoxyéthanol						4,8		
cétone C6						4,4		
décano						15,4	5,1	7,0
heptanal						7,0	7,8	8,0
hexanal						6,5	7,0	7,9
n,n-diméthyl formamide						57,2	25,1	17,8
nonanal				6,4		42,4	53,7	66,6
octanal						6,5	4,3	4,2
TVOC	3,4	5945,4	3942,4	3792,2		6686,4	4165,2	3759,3

Revêtement de sol PVC

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
2-butanone		5833,9	3998,9	3902,7		6845,0	4167,6	3748,0
toluène		535,9	272,9	254,3		580,1	307,1	268,2
2-(2-butoxyéthoxy)-éthanol		372,8	286,0	283,3		239,4	268,4	269,7
2-éthyl hexyl acrylate		205,5	136,4	101,5		182,3	121,9	92,0
benzaldéhyde + phénol		94,6	56,2	40,5		83,2	48,7	42,1
2-éthylhexanol		93,2	37,1	28,0		69,7	44,0	32,0
hexaméthylcyclotétrasiloxane	4,4	79,5	30,8	22,4		5,4	8,5	0,0
acétone + tert-butanol	0,0	73,6	42,0	43,6		70,4	43,5	41,7
acide 2-éthyl hexanoïque	0,0	65,7	53,2	49,0		49,5	48,6	41,3
tridécane	0,0	62,0	0,0	0,0		62,0	0,0	0,0
acétate d'éthyle	0,0	54,3	36,9	35,9		68,5	39,9	35,1
isopropyl acétate	0,0	35,1	22,9	20,1		45,2	27,2	24,1
2,2,4,6,6-pentaméthyl heptane	0,0	31,3	20,0	19,3		38,3	22,3	19,2
cyclohexanone	0,0	26,8	13,0	11,0		20,9	12,2	9,6
1-méthyl-2-pyrrolidinone	0,0	23,7	17,0	13,6		23,1	16,3	13,0
1,2-propanediol	0,0	14,5	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
1-phényl-2-éthoxy-éthane-1-one	0,0	10,2	9,2	8,8		10,4	9,1	8,6
heptane	0,0	10,0	0,0	0,0		7,5	0,0	0,0
phénylméthanol	0,0	10,0	6,9	5,8		5,9	6,9	5,2
tétradécane	0,0	9,9	6,8	6,0		9,5	7,5	6,2
1,3,5-tris(triméthyl)siloxy-benzène	0,0	8,3	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
1,4-dioxane	0,0	7,2	0,0	0,0		8,5	0,0	0,0
1-butanol	0,0	0,0	0,0	0,0		5,4	0,0	0,0
2-butoxyéthanol	0,0	0,0	0,0	0,0		6,1	0,0	0,0
cétone C6	0,0	0,0	0,0	0,0		5,6	0,0	0,0
décanal	0,0	0,0	0,0	0,0		19,6	6,5	8,9
heptanal	0,0	0,0	0,0	0,0		9,0	10,0	10,2
hexanal	0,0	0,0	0,0	0,0		8,3	8,9	10,1
n,n-diméthyl formamide	0,0	0,0	0,0	0,0		73,2	32,1	22,7
nonanal	0,0	0,0	0,0	8,2		54,3	68,7	85,3
octanal	0,0	0,0	0,0	0,0		8,4	5,5	5,4
TVOC	4,4	7610,1	5046,2	4854,0		8558,6	5331,5	4811,9

Revêtement de sol PVC

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,5	2,0	1,3	1,3	0,5	6,4	5,4	5,1
Acétaldéhyde	1,1	2,3	1,1	1,2	0,9	3,8	3,1	3,7
Propionaldéhyde	0,2	0,6	0,4	0,3	0,1	2,5	1,9	1,9
Crotonaldéhyde	0,0	255,6	179,7	138,2	0,0	209,8	173,2	182,0
Butyraldéhyde	0,2	3,8	3,1	2,9	0,2	6,1	4,0	4,3
Benzaldéhyde	1,0	16,9	9,4	6,1	1,0	18,1	10,6	7,4
Isovaléraldéhyde	0,0	0,3	0,2	0,2	0,0	1,5	0,8	0,8
Valéraldéhyde	0,1	1,1	0,7	0,6	0,1	2,7	3,1	3,1
o-Tolualdéhyde	0,1	0,9	0,2	0,2	0,1	1,1	5,2	9,5
m/p-Tolualdéhyde	0,3	0,7	0,5	0,5	0,3	1,1	8,3	17,2
Hexaldéhyde	0,4	0,8	0,4	0,5	0,4	10,1	12,0	10,7

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,6	2,6	1,7	1,7	0,6	8,2	6,9	6,5
Acétaldéhyde	1,4	2,9	1,4	1,5	1,2	4,9	4,0	4,7
Propionaldéhyde	0,3	0,8	0,5	0,4	0,1	3,2	2,4	2,4
Crotonaldéhyde	0,0	327,2	230,0	176,9	0,0	268,5	221,7	233,0
Butyraldéhyde	0,3	4,9	4,0	3,7	0,3	7,8	5,1	5,5
Benzaldéhyde	1,3	21,6	12,0	7,8	1,3	23,2	13,6	9,5
Isovaléraldéhyde	0,0	0,4	0,3	0,3	0,0	1,9	1,0	1,0
Valéraldéhyde	0,1	1,4	0,9	0,8	0,1	3,5	4,0	4,0
o-Tolualdéhyde	0,1	1,2	0,3	0,3	0,1	1,4	6,7	12,2
m/p-Tolualdéhyde	0,4	0,9	0,6	0,6	0,4	1,4	10,6	22,0
Hexaldéhyde	0,5	1,0	0,5	0,6	0,5	12,9	15,4	13,7

Annexe 6 :
Emissions du revêtement de sol linoléum

Linoléum

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
composés								
hexanal		19,1	19,1	19,2		6,6	11,4	14,3
1-pentène-3-ol		10,8	11,3	13,4			2,2	3,3
2-pentanone		9,0	9,4	11,2			1,2	1,6
pentanal		7,6	9,3	9,1			4,7	5,1
octane		6,5	5,0				3,9	
acide hexanoïque		6,4	10,5	9,7			7,7	7,7
nonanal		6,3	6,6	6,6		15,6	12,7	15,3
octanal		5,0	5,4	5,2		5,1	5,0	6,1
heptane		4,6	17,3	17,9				
acide acétique		4,5	8,7	26,8		4,6		9,4
2-butanone			4,1	5,2				
acide benzoïque							8,2	6,0
acide propanoïque							17,9	24,3
benzaldéhyde							4,1	
décanal						10,7		6,2
fluorotriméthylsilane							0,2	0,6
phénol							4,4	5,0
TVOC	3,9	88,1	113,0	131,4	190,4	49,3	93,8	104,5

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
composés								
hexanal		24,5	24,5	24,6	0,0	8,4	14,6	18,2
1-pentène-3-ol		13,8	14,5	17,2		0,0	2,8	4,2
2-pentanone		11,6	12,0	14,3		0,0	1,5	2,0
pentanal		9,7	11,9	11,6		0,0	6,1	6,6
octane		8,3	6,3	0,0		0,0	5,0	0,0
acide hexanoïque		8,2	13,4	12,4		0,0	9,9	9,8
nonanal		8,1	8,4	8,5		19,9	16,3	19,5
octanal		6,5	6,9	6,6		6,5	6,4	7,8
heptane		5,9	22,1	22,9		0,0	0,0	0,0
acide acétique		5,7	11,2	34,3		5,8	0,0	12,1
2-butanone		0,0	5,2	6,6		0,0	0,0	0,0
acide benzoïque		0,0	0,0	0,0		0,0	10,6	7,7
acide propanoïque		0,0	0,0	0,0		0,0	23,0	31,2
benzaldéhyde		0,0	0,0	0,0		0,0	5,2	0,0
décanal		0,0	0,0	0,0		13,8	0,0	8,0
fluorotriméthylsilane		0,0	0,0	0,0		0,0	0,3	0,8
phénol		0,0	0,0	0,0		0,0	5,6	6,5
TVOC	3,9	112,7	144,7	168,2	243,8	63,1	120,1	133,8

Linoléum

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,7	3,7	1,4	3,2	0,4	3,7	4,2	7,6
Acétaldéhyde	0,8	13,3	7,8	23,8	1,1	26,0	12,5	27,1
Propionaldéhyde	0,1	20,1	12,9	42,3	0,1	44,4	19,5	48,2
Crotonaldéhyde	0,0	1,1	0,5	1,9	0,1	2,6	1,1	2,2
Butyraldéhyde	0,1	1,8	1,6	4,3	0,2	3,6	1,7	4,5
Benzaldéhyde	1,0	3,9	1,7	2,8	0,8	3,1	13,7	6,9
Isovaléraldéhyde	0,0	1,5	1,3	2,7	0,1	1,6	1,6	2,8
Valéraldéhyde	0,1	4,3	4,9	12,5	0,1	9,6	6,4	13,6
o-Tolualdéhyde	0,0	0,5	4,7	1,4	0,0	0,1	10,4	4,6
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,8	1,4	0,8	0,1	0,3	2,7	1,8
Hexaldéhyde	0,4	13,5	7,9	24,5	0,4	29,2	11,1	29,7

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,9	4,7	1,8	4,1	0,5	4,7	5,4	9,7
Acétaldéhyde	1,0	17,0	10,0	30,5	1,4	33,3	16,0	34,7
Propionaldéhyde	0,1	25,7	16,5	54,1	0,1	56,8	25,0	61,7
Crotonaldéhyde	0,0	1,4	0,6	2,4	0,1	3,3	1,4	2,8
Butyraldéhyde	0,1	2,3	2,0	5,5	0,3	4,6	2,2	5,8
Benzaldéhyde	1,3	5,0	2,2	3,6	1,0	4,0	17,5	8,8
Isovaléraldéhyde	0,0	1,9	1,7	3,5	0,1	2,0	2,0	3,6
Valéraldéhyde	0,1	5,5	6,3	16,0	0,1	12,3	8,2	17,4
o-Tolualdéhyde	0,0	0,6	6,0	1,8	0,0	0,1	13,3	5,9
m/p-Tolualdéhyde	0,3	1,0	1,8	1,0	0,1	0,4	3,5	2,3
Hexaldéhyde	0,5	17,3	10,1	31,4	0,5	37,4	14,2	38,0

Annexe 7 :
Emissions du papier peint J

Papier peint J

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence			ligne ozone		
	0 heures	24 heures	43 heures	0 heures	24 heures	43 heures
1-méthoxy-2-propanol		54,1	31,1		58,0	33,4
diisopropylnaphtalène(s)	0,0	48,3	51,0	0,0	106,0	113,4
octaméthylcyclotétrasiloxane		5,0	3,8			
décanal						5,2
dibutyl phtalate			3,9		5,5	6,3
hexaméthylcyclotrisiloxane	5,6					
hexanal					5,2	4,8
Inconnu PM166					4,2	
Inconnu pm210			3,5		7,1	8,4
nonanal					11,0	10,6
TVOC	11,2	107,3	395,2	53,9	202,4	182,1

Facteur d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence			ligne ozone		
	0 heures	24 heures	43 heures	0 heures	24 heures	43 heures
1-méthoxy-2-propanol	0,0	69,2	39,8	0,0	74,2	42,8
diisopropylnaphtalène(s)	0,0	61,8	65,3	0,0	135,6	145,2
octaméthylcyclotétrasiloxane	0,0	6,3	4,9	0,0	0,0	0,0
décanal	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6
dibutyl phtalate	0,0	0,0	4,9	0,0	7,0	8,1
hexaméthylcyclotrisiloxane	7,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
hexanal	0,0	0,0	0,0	0,0	6,6	6,2
Inconnu PM166	0,0	0,0	0,0	0,0	5,4	0,0
Inconnu pm210	0,0	0,0	4,4	0,0	9,1	10,7
nonanal	0,0	0,0	0,0	0,0	14,1	13,6
TVOC	14,4	137,4	505,9	69,0	259,0	233,1

Papier peint J

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence		ligne ozone	
	0 h	48 h	0 h	48 h
Formaldéhyde	0,5	3,0	0,6	30,1
Acétaldéhyde	0,8	0,9	1,2	3,3
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,9
Crotonaldéhyde	0,0	0,1	0,0	0,4
Butyraldéhyde	0,1	0,2	0,2	1,1
Benzaldéhyde	0,9	0,4	0,6	2,1
Isovaléraldéhyde	0,2	0,2	0,2	2,3
Valéraldéhyde	0,4	0,1	0,6	2,0
o-Tolualdéhyde	0,3	0,1	2,6	0,8
m/p-Tolualdéhyde	0,5	0,3	4,8	4,8
Hexaldéhyde	0,5	0,3	0,4	9,7

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence		ligne ozone	
	0 h	48 h	0 h	48 h
Formaldéhyde	0,6	3,8	0,8	38,5
Acétaldéhyde	1,0	1,2	1,5	4,2
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	1,2
Crotonaldéhyde	0,0	0,1	0,0	0,5
Butyraldéhyde	0,1	0,3	0,3	1,4
Benzaldéhyde	1,2	0,5	0,8	2,7
Isovaléraldéhyde	0,3	0,3	0,3	2,9
Valéraldéhyde	0,5	0,1	0,8	2,6
o-Tolualdéhyde	0,4	0,1	3,3	1,0
m/p-Tolualdéhyde	0,6	0,4	6,1	6,1
Hexaldéhyde	0,6	0,4	0,5	12,4

Annexe 8 :
Emissions du papier peint L

Papier peint L

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
1-méthoxy-2-propanol		45,3	9,7	4,6		49,3	10,3	4,6
acide acétique		13,7	8,2	4,3		10,9	8,1	4,3
1-pentanol		6,4				7,4		
1-butanol		5,0				5,3		
hexanal		4,6				14,2	10,2	
acide hexanoïque							3,9	
C6 Cétone						5,8		
décanal						10,6	8,1	
ester				4,3				
ester d'acide carboxylique								4,3
heptanal						4,6		
nonanal						22,1	21,2	
TVOC	197,1	79,8	18,0	13,2	0,0	229,9	98,0	13,2

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
1-méthoxy-2-propanol	0,0	58,0	12,5	5,9	0,0	63,1	13,2	5,9
acide acétique	0,0	17,6	10,5	5,5	0,0	13,9	10,4	5,5
1-pentanol	0,0	8,1	0,0	0,0	0,0	9,4	0,0	0,0
1-butanol	0,0	6,4	0,0	0,0	0,0	6,7	0,0	0,0
hexanal	0,0	5,9	0,0	0,0	0,0	18,2	13,1	0,0
acide hexanoïque	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0	0,0
C6 Cétone	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	7,5	0,0	0,0
décanal	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	13,6	10,3	0,0
ester	0,0	0,0	0,0	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0
ester d'acide carboxylique	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,5
heptanal	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,8	0,0	0,0
nonanal	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	28,3	27,1	0,0
TVOC	252,2	102,2	23,0	16,9	0,0	294,2	125,5	16,9

Papier peint L

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,7	13,0	4,1	2,0	0,5	15,8	9,8	8,4
Acétaldéhyde	0,9	1,0	0,9	1,1	1,3	3,0	2,5	2,3
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,8	0,8	0,7
Crotonaldéhyde	0,1	0,4	0,1	0,0	0,1	0,5	0,5	0,5
Butyraldéhyde	0,1	0,4	0,1	0,1	0,0	0,9	0,5	0,5
Benzaldéhyde	0,8	2,1	0,7	0,6	0,9	1,7	0,9	0,8
Isovaléraldéhyde	0,0	0,5	2,9	2,4	0,2	1,8	1,7	2,1
Valéraldéhyde	0,1	1,7	0,6	0,4	0,0	3,2	2,6	3,1
o-Tolualdéhyde	0,0	0,5	0,1	0,2	0,2	0,8	2,6	6,8
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,4	0,3	0,3	0,7	0,7	4,4	9,2
Hexaldéhyde	0,4	5,8	3,1	1,9	0,2	21,7	17,3	15,0

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	4 h	24 h	48 h	0 h	4 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,9	16,6	5,2	2,6	0,6	20,2	12,5	10,8
Acétaldéhyde	1,2	1,3	1,2	1,4	1,7	3,8	3,2	2,9
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	1,0	1,0	0,9
Crotonaldéhyde	0,1	0,5	0,1	0,0	0,1	0,6	0,6	0,6
Butyraldéhyde	0,1	0,5	0,1	0,1	0,0	1,2	0,6	0,6
Benzaldéhyde	1,0	2,7	0,9	0,8	1,2	2,2	1,2	1,0
Isovaléraldéhyde	0,0	0,6	3,7	3,1	0,3	2,3	2,2	2,7
Valéraldéhyde	0,1	2,2	0,8	0,5	0,0	4,1	3,3	4,0
o-Tolualdéhyde	0,0	0,6	0,1	0,3	0,3	1,0	3,3	8,7
m/p-Tolualdéhyde	0,3	0,5	0,4	0,4	0,9	0,9	5,6	11,8
Hexaldéhyde	0,5	7,4	4,0	2,4	0,3	27,8	22,1	19,2

Annexe 9 :
Emissions de la peinture glycérophtalique

Peinture glycérophtalique

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence			ligne ozone		
	0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	1,2	7,5	8,2	0,7	16,3	11,0
Acétaldéhyde	1,5	24,1	22,8	0,6	37,5	23,2
Propionaldéhyde	0,2	28,8	18,0	0,0	61,0	19,6
Crotonaldéhyde	0,0	3,9	3,7	0,0	3,7	3,2
Butyraldéhyde	0,1	6,9	6,8	0,0	10,4	6,7
Benzaldéhyde	0,5	3,3	5,4	0,3	12,8	8,4
Isovaléraldéhyde	0,0	25,3	17,7	0,1	5,3	26,6
Valéraldéhyde	0,0	48,6	45,1	0,1	60,6	43,1
o-Tolualdéhyde	0,0	0,5	1,7	0,0	1,3	3,6
m/p-Tolualdéhyde	0,3	5,7	12,1	0,2	9,2	9,5
Hexaldéhyde	0,3	212,8	201,4	0,3	285,4	182,7

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence			ligne ozone		
	0 h	24 h	48 h	0 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	1,8	11,0	12,0	1,0	23,8	16,1
Acétaldéhyde	2,2	35,2	33,3	0,9	54,8	33,9
Propionaldéhyde	0,3	42,0	26,3	0,0	89,1	28,6
Crotonaldéhyde	0,0	5,7	5,4	0,0	5,4	4,7
Butyraldéhyde	0,1	10,1	9,9	0,0	15,2	9,8
Benzaldéhyde	0,7	4,8	7,9	0,4	18,7	12,3
Isovaléraldéhyde	0,0	36,9	25,8	0,1	7,7	38,8
Valéraldéhyde	0,0	71,0	65,8	0,1	88,5	62,9
o-Tolualdéhyde	0,0	0,7	2,5	0,0	1,9	5,3
m/p-Tolualdéhyde	0,4	8,3	17,7	0,3	13,4	13,9
Hexaldéhyde	0,4	310,7	294,0	0,4	416,7	266,7

Annexe 10 :
Emissions du lambris en pin brut

Lambris en pin brut

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	19 h	24 h	0 h	3 h	19 h	24 h
Formaldéhyde	0,7	27,8	21,6	20,9	1,1	27,4	20,6	22,9
Acétaldéhyde	3,5	9,5	8,9	7,3	4,8	8,9	8,4	8,3
Propionaldéhyde	0,2	0,7	0,8	0,7	0,3	1,5	1,6	1,6
Crotonaldéhyde	0,1	0,3	0,4	0,4	0,1	0,6	0,6	0,9
Butyraldéhyde	0,2	0,6	0,7	1,1	0,3	0,7	1,1	0,7
Benzaldéhyde	0,2	0,6	0,7	1,1	0,3	0,7	1,1	0,7
Isovaléraldéhyde	0,2	0,6	0,7	1,1	0,3	0,7	1,1	0,7
Valéraldéhyde	0,5	3,5	3,7	4,0	0,4	4,7	4,1	3,9
o-Tolualdéhyde	0,4	1,8	1,0	4,2	0,4	1,0	1,3	1,0
m/p-Tolualdéhyde	0,6	0,3	0,8	3,2	0,6	0,4	0,6	0,5
Hexaldéhyde	0,0	15,5	15,0	14,7	0,0	31,9	38,5	42,0

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	19 h	24 h	0 h	3 h	19 h	24 h
Formaldéhyde	0,9	35,6	27,6	26,7	1,4	35,0	26,3	29,3
Acétaldéhyde	4,5	12,1	11,4	9,4	6,1	11,4	10,8	10,6
Propionaldéhyde	0,3	0,9	1,0	0,9	0,3	1,9	2,0	2,0
Crotonaldéhyde	0,2	0,4	0,5	0,6	0,1	0,7	0,7	1,2
Butyraldéhyde	0,3	0,8	0,9	1,4	0,3	0,9	1,4	0,9
Benzaldéhyde	0,3	0,8	0,9	1,4	0,3	0,9	1,4	0,9
Isovaléraldéhyde	0,3	0,8	0,9	1,4	0,3	0,9	1,4	0,9
Valéraldéhyde	0,7	4,4	4,7	5,1	0,5	6,0	5,2	5,0
o-Tolualdéhyde	0,5	2,2	1,3	5,3	0,6	1,3	1,7	1,3
m/p-Tolualdéhyde	0,7	0,4	1,0	4,1	0,8	0,5	0,8	0,6
Hexaldéhyde	0,0	19,9	19,2	18,8	0,0	40,8	49,3	53,8

Annexe 11 :
Emissions de la dalle de plafond

Dalle de plafond

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	17 h	24 h	48 h	0 h	17 h	24 h	48 h
pentane		175,8	150,9	93,0		243,3	199,1	119,1
styrène		91,5	82,5	61,3		13,9	7,4	34,6
2-méthylbutane		54,0	50,2	44,9		61,6	59,5	50,7
acétophénone		33,2	31,4	25,3		36,1	33,8	26,2
éthylbenzène		32,5	29,0	21,4		34,9	30,7	23,3
ester d'acide carboxylique		6,5						
benzaldéhyde + phénol		5,8	5,4	4,1		32,7	32,9	13,6
1-pentène		3,8				5,0	4,5	
acide benzoïque							7,3	
ester						3,4		
nonanal						3,9	4,1	
TVOC	0,0	403,1	349,4	250,1	0,0	434,8	379,4	267,4

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	17 h	24 h	48 h	0 h	17 h	24 h	48 h
pentane		209,2	179,6	110,7	0,0	289,6	236,9	141,7
styrène		108,8	98,2	73,0		16,5	8,8	41,2
2-méthylbutane		64,3	59,8	53,5		73,3	70,9	60,3
acétophénone		39,5	37,3	30,2		42,9	40,3	31,2
éthylbenzène		38,7	34,5	25,5		41,5	36,5	27,7
ester d'acide carboxylique		7,7	0,0	0,0		0,0	0,0	0,0
benzaldéhyde + phénol		6,9	6,4	4,9		38,9	39,1	16,1
1-pentène		4,6	0,0	0,0		6,0	5,4	0,0
acide benzoïque		0,0	0,0	0,0		0,0	8,7	0,0
ester		0,0	0,0	0,0		4,0	0,0	0,0
nonanal		0,0	0,0	0,0		4,6	4,9	0,0
TVOC	0,0	479,7	415,8	297,7	0,0	517,4	451,5	318,2

Dalle de plafond

Concentrations ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	17 h	24 h	48 h	0 h	17 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,4	0,5	0,4	0,4	0,5	12,9	11,7	5,5
Acétaldéhyde	0,8	1,2	1,5	1,1	0,9	2,4	1,4	0,9
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Crotonaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Butyraldéhyde	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Benzaldéhyde	0,7	5,4	5,9	4,6	1,1	35,2	31,8	25,3
Isovaléraldéhyde	0,0	0,2	0,2	0,3	0,3	0,5	0,3	0,2
Valéraldéhyde	0,1	20,8	22,5	18,0	0,5	33,1	28,1	26,1
o-Tolualdéhyde	1,0	0,3	0,5	0,4	4,1	0,4	0,5	0,6
m/p-Tolualdéhyde	1,3	0,4	0,8	0,5	1,6	0,3	0,7	0,6
Hexaldéhyde	0,7	0,5	0,6	0,5	0,4	0,6	0,0	0,6

Facteurs d'émission ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	17 h	24 h	48 h	0 h	17 h	24 h	48 h
Formaldéhyde	0,5	0,6	0,5	0,5	0,6	15,4	13,9	6,5
Acétaldéhyde	1,0	1,4	1,8	1,3	1,1	2,9	1,7	1,1
Propionaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2
Crotonaldéhyde	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Butyraldéhyde	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Benzaldéhyde	0,8	6,4	7,0	5,5	1,3	41,9	37,8	30,1
Isovaléraldéhyde	0,0	0,2	0,2	0,4	0,4	0,6	0,4	0,2
Valéraldéhyde	0,1	24,8	26,8	21,4	0,6	39,4	33,4	31,1
o-Tolualdéhyde	1,2	0,4	0,6	0,5	4,9	0,5	0,6	0,7
m/p-Tolualdéhyde	1,5	0,5	1,0	0,6	1,9	0,4	0,8	0,7
Hexaldéhyde	0,8	0,6	0,7	0,6	0,5	0,7	0,0	0,7

Annexe 12 :
Emissions du carreau de plâtre

Carreau de plâtre

Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	26 h	51 h	0 h	3 h	26 h	51 h
Formaldéhyde	0,6	21,3	17,8	16,1	1,1	19,9	17,3	15,8
Acétaldéhyde	4,5	3,1	2,1	4,2	4,1	4,7	3,1	3,7
Propionaldéhyde	0,3	0,4	0,2	0,3	0,2	0,7	0,4	0,5
Crotonaldéhyde	0,1	0,1	0,0	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1
Butyraldéhyde	0,4	0,5	0,2	0,3	0,0	0,8	0,4	0,5
Benzaldéhyde	0,4	0,5	0,2	0,3	0,0	0,8	0,4	0,5
Isovaléraldéhyde	0,4	0,5	0,2	0,3	0,0	0,8	0,4	0,5
Valéraldéhyde	0,6	1,0	0,4	0,6	0,2	1,1	0,4	0,8
o-Tolualdéhyde	0,2	0,3	0,3	0,0	0,1	0,7	0,2	0,2
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,1	0,2
Hexaldéhyde	0,0	1,4	0,3	0,4	0,2	1,6	0,6	0,4

Facteurs d'émission ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)	ligne référence				ligne ozone			
	0 h	3 h	26 h	51 h	0 h	3 h	26 h	51 h
Formaldéhyde	0,7	27,3	22,8	20,6	1,4	25,5	22,2	20,3
Acétaldéhyde	5,7	4,0	2,7	5,4	5,2	6,0	4,0	4,7
Propionaldéhyde	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	0,9	0,5	0,6
Crotonaldéhyde	0,1	0,2	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2
Butyraldéhyde	0,5	0,7	0,3	0,4	0,0	1,1	0,6	0,6
Benzaldéhyde	0,5	0,7	0,3	0,4	0,0	1,1	0,6	0,6
Isovaléraldéhyde	0,5	0,7	0,3	0,4	0,0	1,1	0,6	0,6
Valéraldéhyde	0,8	1,3	0,6	0,8	0,3	1,4	0,6	1,1
o-Tolualdéhyde	0,2	0,3	0,4	0,0	0,2	0,9	0,3	0,2
m/p-Tolualdéhyde	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,1	0,3
Hexaldéhyde	0,0	1,7	0,4	0,5	0,2	2,0	0,8	0,6

Annexe 13 :
Article accepté pour présentation à la conférence
Healthy Buildings 2003

EXPERIMENTAL STUDY OF REACTIONS BETWEEN OZONE AND BUILDING PRODUCTS

M Nicolas, O Ramalho and F Maupetit*

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB), F-77421 Marne-la-Vallée, France

ABSTRACT

The purpose of this paper is to present an experimental setup developed to characterize reactions between ozone and building products and document their potential impact on indoor air quality. Preliminary experiments were conducted on four building products: two carpets, a gypsum board and a pine wood board. Those preliminary experiments clearly indicate that ozone is significantly removed in contact with the four selected products. Measured ozone removal were around 65% for the two carpets, 70% for the gypsum board and 75% for the pine wood board. In case of exposure to ozone, emissions of building products were modified and reaction products (mainly carbonyl compounds) have been identified. For instance, when exposed to ozone, the carpet with PVC backing show higher emissions of formaldehyde, the carpet with textile backing emits nonanal and decanal and the pine wood board exhibits increased emissions of hexanal.

INDEX TERMS

Ozone, indoor chemistry, aldehydes, test chambers, building products emissions.

INTRODUCTION

The impact of ozone on indoor air chemistry received recently special attention. Without specific indoor sources (such as laser printers), the indoor/outdoor ozone concentration ratio is generally ranging from 0.2 to 0.7 indicating indoor sinks (Weschler, 2000; Kirchner *et al.*, 2002). Indeed, the ozone removal on surfaces of building products has been demonstrated (Morrison and Nazaroff, 2000, 2002; Kleno *et al.*, 2001). Ozone can also react with NO_x and with some specific volatile organic compounds (VOC), such as terpenes, which are frequently found indoors (Weschler, 2000). Therefore, ozone induced reactions have a negative impact on indoor air quality since they produce secondary pollutants, mainly aldehydes which are known irritants (Weschler, 2000; Wolkoff *et al.*, 2000; Morrison and Nazaroff, 2002) and odorous compounds (Knudsen *et al.*, 2000; 2002), and also sub-micron particles (Weschler and Shields, 1999; Wainman *et al.*, 2000; Rohr *et al.*, 2003).

In order to document interactions between ozone and building products, an experimental setup based on emission test chamber methods (CEN, 2001) was developed. Its purpose is to document the removal of ozone on the surface of different materials, the influence of ozone on the primary VOC emissions of building products and the identification of secondary emissions. This experimental setup has been tested during preliminary experiments on four building products.

METHODS

The experimental setup has been adapted from emission test chamber methods described in the ENV 13419-1 pre-standard (CEN, 2001). Inert materials (glass and Teflon PFA) have been selected. The setup is composed of two parallel lines containing a mixing chamber and a test chamber where building products are placed (Figure 1). The two lines are supplied with clean air (particles, silica gel, charcoal filtered). The conditions were kept constant during the test (Table 1).

* Contact author email: f.maupetit@cstb.fr

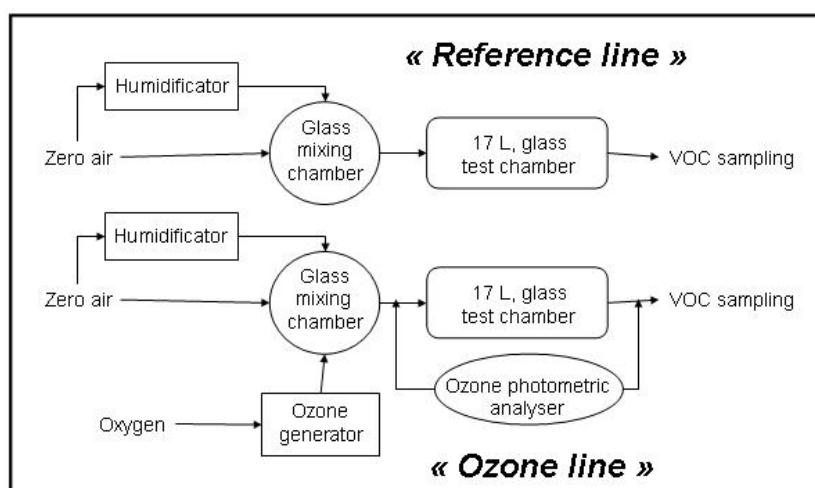


Figure 1. The experimental setup.

The first line (hereafter referred to as “reference line”), where building products are not exposed to ozone, is used for the measurements of primary VOC emissions from the products. In the second line (hereafter referred to as “ozone line”), ozone is introduced in the mixing chamber and transferred in the test chamber. Secondary emissions of the building product exposed to ozone are measured at the outlet of the “ozone line”.

A 105 ± 5 ppb concentration of ozone is generated using pure oxygen (Air Liquide, O₂: 99.999%) through UV light generator (Pen Ray, model SOG 1). Ozone is monitored at the inlet and outlet of the test chamber using a photometric analyser (Environnement SA, model O₃ 41M).

Table 1. Emission test parameters selected for the experimental setup

<i>Test parameters</i>	<i>Experimental setup</i>
Temperature	23 ± 2 °C
Relative humidity	50 ± 5 %
Mixing chamber	Glass, 0.003 m ³
Test chamber (V _c)	Glass, 0.017 m ³
Air flow rate	0.204 m ³ .h ⁻¹
Air exchange rate (AER)	12 h ⁻¹
Test duration	90 to 120 hours

Aldehyde compounds were measured according to the ISO 16000-3 standard (ISO, 2001). Sampling was performed using DNPH coated cartridges (Waters) and potassium iodine (KI) ozone scrubbers (Waters) in order to prevent interferences of ozone and sampled compounds during sampling. Fifteen aldehyde compounds (including formaldehyde) were analysed using HPLC (Waters, model Alliance).

VOC were measured during the carpet with textile backing experiment according to the ISO/DIS 16000-6.2 draft standard (ISO, 2002). Sampling was performed using TENAX TA adsorbent tubes (Perkin Elmer). VOC analyses were then performed by thermal desorption and gas chromatography (GC) using mass spectrometry detector (MSD) for identification and flame ionization detector (FID) for quantification (Perkin Elmer ATD 400, Varian 3800 / Saturn 2000). VOC were semi-quantified using the toluene response factor. VOC results have to be examined with caution since no ozone scrubbers were used during sampling.

Four building products were selected for preliminary experiments: carpet with PVC backing, carpet with textile backing, gypsum board and pinewood board. Carpets and gypsum board have been chosen since they are already known as ozone removing products (Morrison and Nazaroff, 2000, 2002; Kleno *et al.*, 2001) and the pinewood board because of the emissions of terpene compounds.

RESULTS

Mean ozone concentrations in the test chamber inlet and outlet during preliminary experiments are illustrated on Figure 2 for the empty glass chamber and for all selected building products.

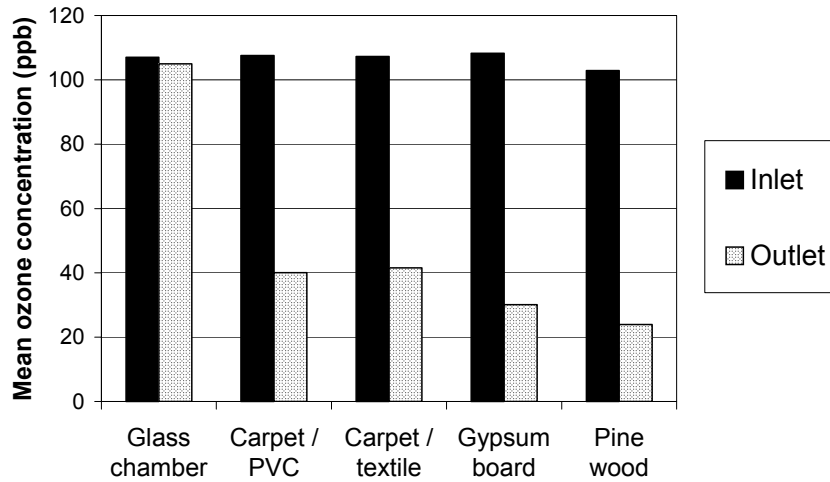


Figure 2. Mean ozone concentration (in ppb) in the test chamber inlet and outlet.

We found a mean ozone removal of 2% in the empty test chamber confirming that glass is relatively inert to ozone and well suited for the setup. The observed mean ozone removal is around 60 to 65% for the two tested carpets, 70% for the gypsum board and 75% for the pinewood board (Figure 2).

Emissions of building products are quantified using area specific emission rates SE_{a} (in $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) according to CEN (2001):

$$SE_{a} = C_{voc} \cdot \frac{AER}{\frac{A_{bp}}{V_c}} \quad (1)$$

where C_{voc} is the VOC concentration in the test chamber outlet ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), AER is the air exchange rate (h^{-1}), A_{bp} the building product exposed surface (m^2) and V_c the test chamber volume (m^3).

Specific emission rates of formaldehyde and hexanal of the four selected products exposed or not exposed to ozone are illustrated on Figures 3 and 4. It appears clearly that the two tested carpets show higher emissions of formaldehyde and hexanal when exposed to ozone and that the pinewood board emissions of hexanal are also increased due to ozone exposure. To a lesser extent, we also noticed higher emissions of acetaldehyde and pentanal for the carpet with PVC backing exposed to ozone. Among the four tested products, the gypsum board, which removes ozone (Figure 2), is the only product that does not present significantly higher carbonyl compounds emissions when exposed to ozone.

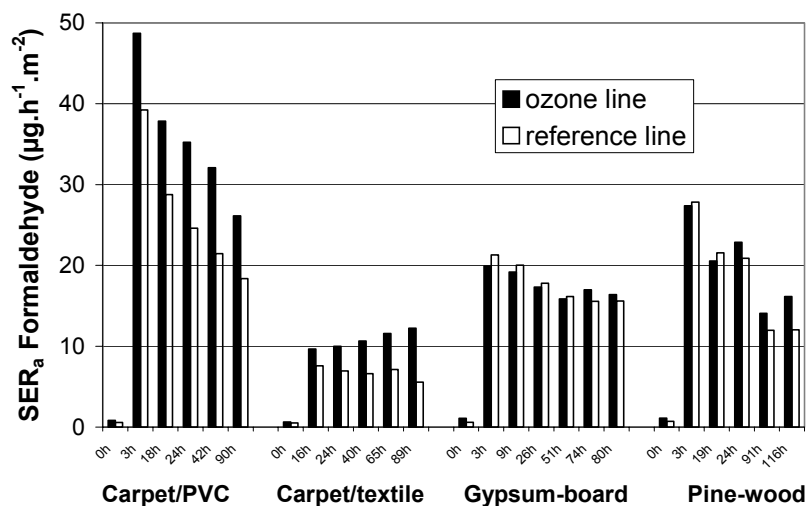


Figure 3. Specific emission rates ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) of formaldehyde during the tests.

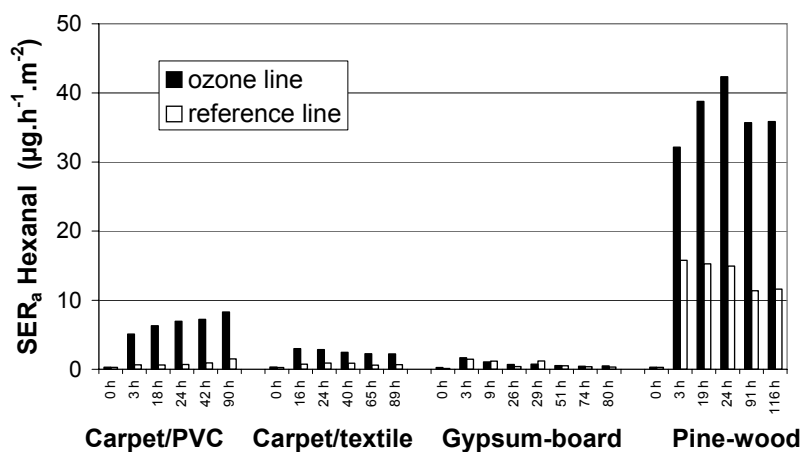


Figure 4. Specific emission rates ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) of hexanal during the tests.

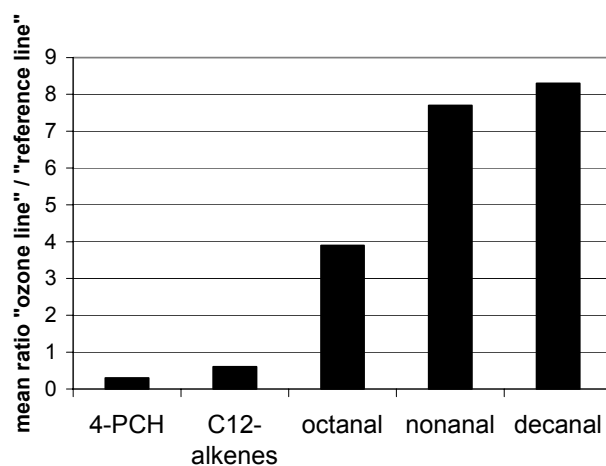


Figure 5. Mean concentration ratio in the “ozone line” and “reference line” during the experiment performed on the carpet with textile backing.

During the experiment performed on the carpet with textile backing, VOC were also measured using gas chromatography. The mean ratio of measured concentrations in the “ozone line” versus “reference line” are presented on Figure 5 for 4-phenylcyclohexene (4-PCH), the sum of C12 alkenes, octanal, nonanal and decanal. Even if those preliminary results have to be examined with caution since no particular precautions were taken for VOC sampling

on TENAX TA in presence of ozone, they provide indications on the modification of the carpet emissions. For 4-PCH and C12-alkenes, the ratio is lower than 1 suggesting possible reactions of ozone on the unsaturated carbon-carbon bounds. On the contrary, for aldehyde compounds, the ratio is significantly higher than 1 indicating secondary emissions. Those preliminary observations are in good agreement with the results of Morrison and Nazaroff (2002).

DISCUSSION

In steady state conditions, the ratio of ozone concentrations in the inlet (C_{in}) and outlet (C_{out}) of the test chamber can be expressed as in equation (2) (from Weschler, 2000):

$$\frac{C_{out}}{C_{in}} = \frac{AER}{AER + k_{dgc} \cdot \frac{A_c}{V_c} + k_{dbp} \cdot \frac{A_{bp}}{V_c}} \quad (2)$$

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 ($cm.s^{-1}$) and A_{bp} the building product exposed surface (m^2). In equation (2), gas-phase reactions are neglected and the microstructure of the building product is not considered (A_{bp} represents the building product exposed surface and not its specific surface). $k_d(A/V)$ (in h^{-1}) represents the first-order removal rate constant of ozone on indoor surfaces (Weschler, 2000).

From the experiment performed with the empty chamber, we calculated the k_{dgc} value. Then, k_{dbp} were calculated for each tested building products. Both ozone surface removal rate constants and deposition velocities measured on the empty glass chamber and on the four tested products are reported in Table 2. Ozone deposition velocities measured in our setup are in good agreement with values reported for indoor surfaces or building products (Weschler, 2000; Kleno *et al.*, 2001). The higher ozone deposition velocity is calculated for the pinewood board (neglecting gas-phase reactions). For the follow-up of this study, the setup will be slightly modified in order to differentiate heterogeneous reactions on the product surface from gas-phase reactions.

Table 2. Characteristics of the selected building products.

<i>Selected products</i>	<i>Exposed surface A (m²)</i>	<i>Loading factor A/V (m².m⁻³)</i>	<i>Surface removal rate constant k_d(A/V)(h⁻¹)</i>	<i>Deposition velocity k_d (cm.s⁻¹)</i>
Empty glass chamber	0.3	17.6	0.23	0.00036
Carpet / PVC backing	0.16	9.41	20.4	0.060
Carpet / textile backing	0.16	9.41	18.6	0.055
Gypsum board	0.215	12.65	31.2	0.069
Pinewood board	0.172	10.12	39.5	0.108

CONCLUSION AND IMPLICATIONS

The developed setup appears to be an efficient tool to document interactions between ozone and building products and to investigate whether ozone induced reactions modify primary emissions of the products. This preliminary study provides another evidence of the capacity of certain building products to remove ozone and indications on the potential impact of ozone on indoor air quality. Indeed, emissions of some building products exposed to ozone are significantly modified. Ozone induced reactions appears to have a negative impact on indoor air quality, increasing the emissions of carbonyl compounds such as formaldehyde or hexanal. Further experiments will be conducted in order to determine the influence of different parameters (e.g. air exchange rate, ozone concentration, relative humidity) on ozone reactions on building products and to differentiate heterogeneous reactions on indoor surfaces from gas-phase reactions with some indoor VOC.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by CSTB and the French Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) through 02-04-002 grant.

REFERENCES

- CEN. 2001. *CEN Pre-standard ENV 13419-1 2001*, Building products – Determination of the emission of volatile organic compounds – Part 1: Emission test chamber method.
- ISO. 2001. *International Standard ISO 16000-3 2001*, Indoor air – Part 3: Determination of formaldehyde and other carbonyl compounds – Active sampling method.
- ISO. 2002. *Draft International Standard ISO/DIS 16000-6.2 2002*, Indoor air – Part 6: Determination of volatile organic compounds in indoor and chamber air by active sampling on TENAX TA sorbent, thermal desorption and gas chromatography using MSD/FID.
- Kirchner S, Laurent AM, Collignan B, Le Moullec Y, Ramalho O, Villenave JG and Flori JP. 2002. Impact of the urban pollution on the indoor environment – Experimental study on a mechanical ventilated dwelling, *Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air 2002*, Vol 1, pp 164-169. Monterey: Indoor Air 2002.
- Kleno JG, Clausen PA, Weschler CJ and Wolkoff P. 2001. Determination of the ozone removal rate by selected building products using the FLEC emission cell, *Environmental Science & Technology*, Vol 35, pp 2548-2553.
- Knudsen HN, Nielsen PA, Clausen P, Wilkins CK and Wolkoff P. 2000. Sensory evaluation of the impact of ozone on emissions from building materials, *Proceedings of the 6th International Conference on Healthy Buildings – Healthy Buildings 2000*, Vol 4, pp 217-222. Espoo: Healthy Buildings 2000.
- Knudsen HN, Afshari A, Ekberg L and Lundgren B. 2002. Impact of ventilation rate, ozone and limonene on perceived air quality in offices, *Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air 2002*, Vol 4, pp 217-222. Monterey: Indoor Air 2002.
- Morrison GC and Nazaroff WW. 2000. The rate of ozone uptake on carpets: Experimental studies, *Environmental Science & Technology*, Vol 34, pp 4963-4968.
- Morrison GC and Nazaroff WW. 2002. Ozone interactions with carpet: Secondary emissions of aldehydes, *Environmental Science & Technology*, Vol 36, pp 2185-2192.
- Rohr AC, Weschler CJ, Koutrakis P. and Spengler JD. 2003. Generation and quantification of ultrafine particles through terpene/ozone reaction in a chamber setting, *Aerosol Science and Technology*, Vol 37, pp 65-78.
- Wainman T, Zhang J, Weschler CJ and Liroy PJ. 2000. Ozone and limonene in indoor air: A source of submicron particle exposure, *Environmental Health Perspectives*, Vol 108, pp 1139-1145.
- Weschler CJ and Shields HC. 1999. Indoor ozone/terpene reactions as a source of indoor particles, *Atmospheric Environment*, Vol 33, pp 2301-2312.
- Weschler CJ. 2000. Ozone in indoor environments: Concentration and chemistry, *Indoor Air*, Vol 10, pp 269-288.
- Wolkoff P, Clausen PA, Wilkins CK and Nielsen GD. 2000. Formation of strong airway irritants in terpene/ozone mixtures, *Indoor Air*, Vol 10, pp 82-91.