

La mesure individuelle de l'exposition humaine aux polluants atmosphériques

A. Person, A.M. Laurent et Y. Le Moullec

Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, 11 rue George Eastman, 75013 Paris, France

The assessment of human health risks of the general population or of a group of persons subject to air pollution requires a precise knowledge of individual exposure to atmospheric pollutants. The process consisting in measuring the individual exposure of a group of persons is more innovative than the one based on the environment characterization. However, it meets a lot of problems especially in terms of metrology. The constraints in the matter of miniaturization and operation autonomy limit the methods available for measuring pollutant concentrations in the air. After a brief presentation of the major pollution physicochemical indicators in gaseous and particulate phase, as well as of their levels of concentration, different measurement methods of individual exposure are discussed: on-line measurements, "active" or "passive" sampling and laboratory analysis.

L'exposition est une entité mesurable qui associe la concentration d'un polluant atmosphérique à la durée pendant laquelle un individu y est soumis.

Le concept d'exposition intégrée [1] conduit à considérer l'ensemble des environnements fréquentés par l'homme au cours de son activité quotidienne. L'individu séjourne dans toute une série d'environnements ouverts ou clos où il est soumis en permanence à une contamination complexe qui résulte d'une multitude de composés chimiques gazeux ou particuliers (éventuellement biologiques). À l'exception de certains lieux de travail, les niveaux de contamination sont faibles car ils atteignent rarement la partie par million (ppm).

D'un individu à un autre, la dynamique de l'exposition peut être très variable. Elle dépend de plusieurs facteurs :

- des concentrations atmosphériques qui évoluent au cours du temps et donc peuvent différer notablement d'un environnement à un autre. Les contaminants sont en grande partie d'origine extérieure : composés primaires émis par les sources mobiles ou les sources fixes, composés secondaires issus de processus réactionnels (photo)chimiques. Les contaminants extérieurs pénètrent dans les espaces clos. Les sources intérieures (matériaux et produits divers, sources de combustion, émissions liées au comportement de l'occupant) génèrent des profils d'exposition qui s'éloignent beaucoup de ceux propres à la pollution d'origine extérieure. La ventilation et la nature des matériaux jouent un rôle déterminant.
- du budget espace-temps qui varie selon la typologie et le lieu de vie des populations. D'une façon générale, le

temps passé au domicile représente plus de 50 % de la journée. La durée des déplacements atteint souvent deux heures par jour dans les zones urbanisées. Certaines populations fréquentent assidûment des environnements spécifiques : écoles, lieux récréatifs, ...

Cette diversité des expositions conduit à élaborer des démarches différentes guidées par la nature des objectifs, les contraintes techniques et budgétaires [2]. L'évaluation de l'exposition s'effectue rarement vis-à-vis d'un seul individu. La procédure, en particulier quand elle s'inscrit dans un cadre épidémiologique, s'applique généralement à un groupe : population générale ou population plus ciblée selon les objectifs définis. Pour l'essentiel, l'évaluation de l'exposition passe par la mesure des concentrations atmosphériques ; celles-ci sont associées au temps passé par les individus dans les différents environnements.

L'idéal est de pouvoir disposer d'un recueil de données complet qui intègre pour chaque environnement : durée de séjour et caractéristiques des sites fréquentés, séries temporelles de longue durée concernant les concentrations atmosphériques incluant les valeurs de pointe de pollution particulièrement utiles pour certains polluants. Deux grandes démarches cohabitent :

- la plus ancienne repose sur la caractérisation de la qualité de l'air des environnements. Qualifiée d'approche indirecte, elle est fréquemment pratiquée. L'objet est d'évaluer la qualité des microenvironnements fréquentés par la population cible. L'exposition de la population étudiée est ainsi obtenue en couplant les concentrations atmosphériques mesurées avec le temps passé en moyenne par la population visée. Le point le plus délicat constitue souvent le choix du ou des points de prélèvement. On touche là à une des préoccupations majeures des réseaux de surveillance de la qualité de l'air. L'avantage est de pouvoir disposer d'une palette importante de moyens d'échantillonnage et d'analyse.
- celle qui privilégie la mesure d'exposition individuelle est plus novatrice. Elle consiste à effectuer, en continu sur une période donnée, une mesure personnalisée relative à un ou plusieurs individus, à l'aide de capteurs ou d'analyseurs portables placés à proximité des voies respiratoires. Cette procédure, aussi séduisante soit-elle, se heurte à plusieurs limites : choix restreint d'échantillonneurs actifs ou passifs validés, temps d'intégration des mesures quelquefois incompatibles avec la durée d'exposition des individus dans un environnement donné, qualité des résultats dépendant largement de la motivation des participants et enfin coût global généralement très élevé.

Pour ces différentes raisons, les études utilisant cette démarche sont peu nombreuses ; la plus connue est l'expérience américaine « Total Exposure Assessment

Methodology » (TEAM) initiée par l'EPA au début des années 1980 et qui a concerné plusieurs centaines de personnes dans différentes régions des États-Unis. Les polluants étudiés ont été d'abord le monoxyde de carbone (CO), puis différents composés organiques volatils (COV) et enfin les particules fines en suspension.

En Europe, les études de ce genre tendent à se développer et concernent généralement des populations plus restreintes. A titre d'exemple, on peut citer des études menées à Grenoble [3], Montpellier [4] et Paris [5].

Les indicateurs de pollution

Présents en faible concentration, les polluants atmosphériques constituent un mélange complexe. Le choix des indicateurs à mesurer repose sur un ensemble de critères dont les poids respectifs sont évidemment fonction du cadre du travail : aspects toxicologiques, spécificité de l'indicateur vis-à-vis des sources de pollution étudiées, représentativité spatio-temporelle et faisabilité technique de la mesure à petite ou grande échelle, aspects économiques.

Les polluants mesurés doivent être perçus avant tout comme des indicateurs de qualité d'air même si depuis plusieurs décennies, on s'attache à mesurer des contaminants bien particuliers. A titre indicatif, le tableau I regroupe le domaine de concentrations généralement observées dans les environnements urbains ou périurbains pour une série d'indicateurs parmi ceux qui sont le plus souvent considérés. Pour certains d'entre eux, sont mentionnées les valeurs

guides que L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a établi pour la protection de la population générale.

Techniques de mesure

On cherche à disposer d'une chronique de valeurs établie avec une résolution temporelle assez fine. Ceci permet de calculer la distribution des teneurs sur la durée complète de l'exposition et de connaître les valeurs de pointe. L'idéal est d'utiliser des analyseurs portables qui délivrent un signal en temps réel en échantillonnant l'air à proximité des voies respiratoires. Les contraintes en matière de miniaturisation et d'autonomie limitent les moyens disponibles. Encore peu d'analyseurs portables répondent aux besoins avec une sensibilité et une spécificité suffisante. Le recours est d'effectuer un échantillonnage intégré ; l'analyse est différée à l'aide de l'instrumentation traditionnelle de laboratoire. Généralement, la mise en œuvre des techniques de laboratoire les plus sensibles est indispensable compte tenu des faibles quantités de polluants collectées pendant les phases d'échantillonnage.

Les mesures en continu : des moyens encore insuffisants

Les gaz et composés volatils

Plusieurs composés gazeux d'intérêt sont détectables par oxydation ou réduction électrochimique, par voie active ou passive. Ce principe est mis en jeu au sein de petits analyseurs portables munis d'une cellule de mesure et d'une carte d'ac-

Tableau I. Teneurs dans l'environnement et recommandations OMS [6].

	Teneurs dans l'environnement	Valeurs guides OMS
Gaz et composés volatils ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
Dioxyde d'azote (NO_2)	20 – 200 (1 heure)	200 (1 heure)
Ozone (O_3)	<10 – 200 (1 heure)	120 (8 heures)
Monoxyde de carbone (CO)	<1000 – 20000 (1 heure)	30000 (1 heure)
Dioxyde de soufre (SO_2)	<100 – 600 (1 heure)	500 (10 min)
Benzène	5 – 100	
Toluène	10 – 300	
1-3 butadiène	<1 – 10	
Formaldéhyde	<5 – 50	<100 (30 min)
Particules		
Concentration pondérale ($\mu\text{g m}^{-3}$)		
<10 μm	10 – 200 (1 heure)	
< 2,5 μm	<10 – 150 (1 heure)	
HAP (ng m^{-3})		
benzo(a)pyrène	0,1 – 5 (24 heures)	
Métaux lourds (ng m^{-3})		
Pb	<100 – 1000 (24 heures)	500 (1 an)
Ni, As, Cd	<10 (24 heures)	cd : <5 (1 an)

Remarque : les teneurs indiquées sont moyennées sur des durées horaires ou journalières. Les valeurs guides OMS sont associées aux durées les plus proches.

quisition du signal intégré au boîtier de l'appareil. Après connexion à un micro-ordinateur, le profil d'exposition peut être reconstitué à partir de données acquises sur des temps aussi faibles que la minute, voire moins si nécessaire. Jusqu'à présent la majorité des instruments développés sur ce principe trouvent leur application en hygiène professionnelle. Pénalisés par une sensibilité insuffisante (de l'ordre de 1 ppm), ces analyseurs n'offrent d'intérêt que pour un nombre très restreint de polluants.

L'application principale intéresse le CO, composé dont les niveaux observés en milieu urbain excèdent fréquemment 1 mg m^{-3} . D'autres analyseurs à cellule électrochimique sont dignes d'intérêt [7]. Mais ils ne sont pas encore adaptés à toutes les situations en raison de seuils de détection encore trop élevés : NO_2 ($40 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$), SO_2 ($30 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$).

Les oxydes d'azote (NO_x) sont parmi les composés qui retiennent le plus l'attention. Un prototype portable a été étudié en France à la fin des années 80 [8]. Le principe de mesure repose sur la chimiluminescence appliquée habituellement dans les appareils destinés à la mesure en site fixe. Par simple commutation, il était possible de détecter alternativement $8 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ de NO et $12 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ de NO_2 . La conversion du dioxyde NO_2 était réalisée à froid par réduction chimique sur un support sec. L'appareil pesait 6 kg et son autonomie était limitée à quelques heures.

La détection de polluants gazeux par des micro-capteurs sensibles réversibles est encore du domaine de la recherche. Les détecteurs les plus connus sont ceux constitués par un élément sensible dont la conductivité varie en fonction de la concentration d'un polluant gazeux. Ces capteurs se répartissent en 3 types : semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques, polymères conducteurs et phtalocyanines métalliques. Cette technologie a débouché sur des applications dans le domaine des arômes pour analyser une image olfactive en traitant les signaux générés simultanément par plusieurs capteurs. Plusieurs recherches ont été publiées sur NO et O_3 avec des capteurs à base de polymères ou de phtalocyanines métalliques. Les problèmes rencontrés concernent entre autres : la répétabilité de fabrication, les effets mémoires, les facteurs interférents (humidité, température, ...) et le manque de sensibilité.

Les particules

Les techniques s'inspirent de celles développées pour la surveillance des lieux de travail. Le premier critère est de sélectionner les fractions des particules en suspension dans l'air ambiant qui atteignent les différentes parties de l'arbre respiratoire. Des conventions d'échantillonnage précises ont été adoptées au niveau européen (CEN 481) dans le contexte de l'hygiène professionnelle [9]. La figure 1 rappelle les caractéristiques des courbes auxquelles les dispositifs de mesure doivent satisfaire pour échantillonner aussi fidèlement que possible les fractions alvéolaires, thoraciques et inhalables de l'aérosol.

Dans la gamme du matériel portable, ce sont le plus souvent des cyclones qui assurent la sélection des particules d'intérêt.

Les moyens disponibles sont nettement plus limités que pour les mesures en site fixe décrits par ailleurs. Les appareils commercialisés reposent généralement sur une mesure optique [10]. Il s'agit de photomètres qui analysent la

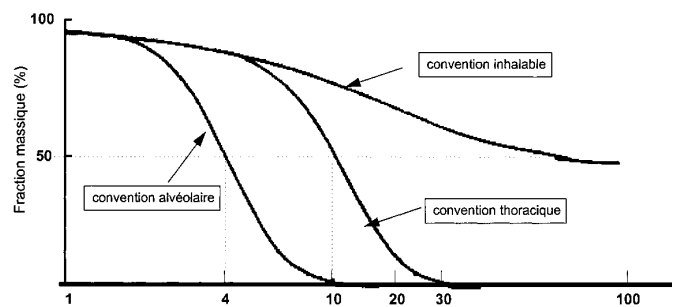


Figure 1. Conventions de prélèvement exprimées en pourcentage des particules totales en suspension (selon la norme CEN 481).

lumière diffusée par les particules aspirées dans une cellule de mesure. Le rayonnement est émis par une diode laser dans le domaine de l'infrarouge. L'angle de lecture et la longueur d'onde varient quelque peu d'un appareil à un autre. Ce sont des appareils d'utilisation simple. Très sensibles (de l'ordre du $\mu\text{g m}^{-3}$), ils souffrent d'un inconvénient majeur puisque leur réponse est régie par la théorie de Mie. Le signal dépend des caractéristiques des particules : granulométrie, forme, indice de réfraction... L'exploitation de ces analyseurs est pertinente quand la composition de l'aérosol varie peu ; dans ce cas, ils permettent d'évaluer la concentration pondérale des particules en suspension de façon indirecte s'ils sont calibrés avec l'aérosol étudié. En pratique, malheureusement, les variations spatio-temporelles de la composition des particules sont telles que cette procédure est rarement applicable. Une version passive de ce type d'analyseur a été commercialisée. L'air pénètre par simple convection dans la cellule de mesure d'un mini analyseur portable. Inconvénient majeur : il n'est pas possible de rapporter la réponse de l'analyseur à une fraction granulométrique précise de l'aérosol.

Récemment, un analyseur plus sophistiqué a été mis sur le marché pour répondre à la mesure en temps réel des différentes fractions granulométriques telles que celles définies par les conventions CEN 481. Le principe repose sur un tri des particules par impaction virtuelle et une mesure photométrique entre chaque étage de filtration des particules. La limite de détection assez élevée ($100 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) restreint cependant le domaine d'investigation de cet appareil.

L'échantillonnage et l'analyse différée en laboratoire : souvent une étape obligée

Gaz et composés volatils

• L'échantillonnage actif

Il s'agit du mode le plus conventionnel qui peut être assuré à l'aide de petites pompes autonomes qui fonctionnent à débit constant sous réserve que la perte de charge du dispositif de prélèvement reste dans des limites tolérables.

Sauf cas particulier où il s'agit d'évaluer les pointes d'exposition, le temps de prélèvement correspond généralement à la durée d'exposition des individus dans l'environnement étudié. L'échantillonnage peut être effectué sans ou avec concentration.

Sans concentration

Dans le premier cas, les sacs en matériaux inertes sont les moyens les plus classiques. En fait, cette technique n'est pas très usitée car des problèmes de conservation se posent pour de nombreux polluants. À titre d'exemple, la durée de demi-vie du SO_2 à une teneur de $120 \mu\text{g m}^{-3}$ est inférieure à 5 minutes dans des poches en tedar, un des matériaux les plus couramment employés. Pour d'autres polluants d'intérêt (ex : hydrocarbures, oxydes d'azote), les durées de vie sont plus importantes. En milieu urbain, il est possible de préserver NO et NO_2 pendant quelques heures avant d'en faire l'analyse au laboratoire.

Des petits récipients métalliques portables (mini canisters) sont désormais disponibles. Leur capacité est de 400 mL et leur revêtement interne est passivé par un dépôt de silice fondue. Ce mode de prélèvement est couramment utilisé aux États-Unis et dans quelques laboratoires européens impliqués dans les programmes de surveillance de la qualité de l'air (hydrocarbures précurseurs de photo-oxydants, solvants chlorés). Ces dispositifs, de mise en œuvre délicate, offrent des perspectives intéressantes pour d'autres gammes de composés.

Avec concentration

Cette procédure est la plus courante. Les techniques par adsorption ou chimisorption dans le cas des gaz réactifs, sont appliquées de préférence sur support solide. La désorption thermique couplée à la chromatographie en phase gazeuse est l'outil privilégié pour la quantification des COV apolaires et peu polaires qui peuvent être piégés par toute une kyrielle d'adsorbants.

Des travaux publiés [11] montrent qu'il est possible de mesurer NO_2 et SO_2 avec des limites de détection de l'ordre de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ sur 8 heures. Le prélèvement s'effectue sur des polymères imprégnés de triéthanolamine. Les espèces formées par oxydation (SO_4^{2-} et NO_3^-) sont analysées par chromatographie d'ions.

Les dénudeurs représentent un moyen original pour échantillonner des espèces gazeuses réactives et éviter les artefacts gaz-particules susceptibles de se produire pendant le prélèvement. Le principe repose sur le fait que les gaz présentent des coefficients de diffusion environ mille fois supérieurs à ceux des particules. L'air est échantillonné dans l'espace annulaire entre deux tubes en verre concentriques (dénudeur annulaire). Les molécules de gaz qui diffusent vers les parois sont captées par un réactif d'imprégnation adéquat. Les particules sont recueillies par filtration en aval du dénudeur. Cette procédure constitue une alternative séduisante à la technique habituelle de double filtration qui consiste à piéger successivement particules et gaz en jouant sur la nature et les conditions d'imprégnation des filtres. L'application principale est la caractérisation des espèces chimiques de l'aérosol acide. Celles-ci sont issues, pour l'essentiel, des processus de conversion (photo)chimiques des oxydes de soufre et d'azote émis dans l'atmosphère. Il a été montré que ce mode de prélèvement conduit à une répartition des différentes formes chimiques, associées respectivement aux phases gazeuse (HNO_3 , HNO_2 , NH_3 , HCl) et particulaire (SO_4^{2-} , NH_4^+ , Cl^-), plus fidèle que celle obtenue par la méthode classique.

Sur un plan pratique, un dispositif portable a été développé aux USA [12]. Le système intègre un impacteur pour éliminer les grosses particules ($d > 2,5 \mu\text{m}$), un dénudeur annu-

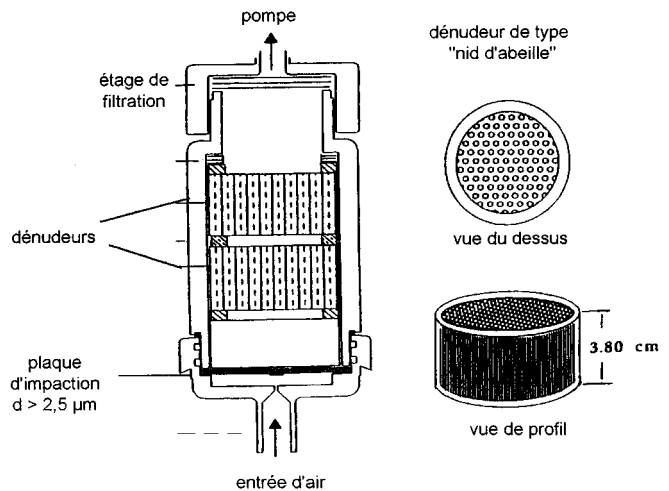


Figure 2. Schéma d'un dispositif portable de prélèvement de gaz et de particules de type « dénudeur ».

laire et un étage de filtration. Le dispositif est conçu pour des échantillonnages de 2 à 4 L/min. La collecte de différents gaz est possible en modifiant le réactif d'imprégnation : Na_2CO_3 pour la collecte de SO_2 , HNO_3 , HNO_2 , l'acide citrique pour le piégeage de NH_3 . Encore peu de laboratoires pratiquent cette technique délicate et fastidieuse. À titre d'exemple, la figure 2 illustre le schéma de principe d'un dispositif d'analyse multipolluants commercialisé aux États-Unis. Celui-ci incorpore deux dénudeurs multicanaux imprégnés par des réactifs différents.

• *L'échantillonnage passif*

Il s'agit de la méthode privilégiée quand les durées d'exposition sont suffisamment longues.

Les premiers travaux datent de Palmes en 1973 et concernent SO_2 . De nombreux capteurs ont été validés en hygiène du travail [13], domaine où les niveaux observés sont 100 à 10 000 fois supérieurs à ceux des environnements non industriels.

La vitesse de collecte des polluants gazeux ou vapeur est contrôlée par diffusion à travers une couche d'air statique et (ou) perméation à travers une membrane. Les processus de diffusion et de perméation sont décrits par dérivation de la première loi de Fick qui relie mathématiquement la masse des composés collectée au gradient de concentration, à la durée d'exposition et à la surface de l'adsorbant. Les échantillonneurs par diffusion sont les plus courants.

Les composés sont collectés par différents principes : adsorption (polymères, charbon actifs...), chimisorption pour les composés réactifs sur des matériaux imprégnés (filtres, adsorbants, ...).

Deux catégories d'échantillonneurs passifs se distinguent par leur géométrie : les tubes et les badges [14]. Les premiers ont en théorie un temps de réponse plus important (10 à 30 minutes) que les seconds (quelques minutes) et ne doivent pas être utilisés sur des durées d'exposition trop courtes. Les tubes sont en pratique plus simples à réaliser que les badges de grande surface. Ils offrent aussi l'avantage d'être moins sensibles à l'influence perturbatrice de l'écoulement de l'air au contact du capteur. Si la pression partielle

du composé à l'interface adsorbant-air est négligeable pendant toute la durée d'exposition du capteur, il est possible d'estimer théoriquement avec une précision acceptable la quantité de polluant collectée par unité de temps. L'inconvénient majeur est un faible débit équivalent (de l'ordre du millilitre par minute, voire moins), ce qui limite le domaine d'application à des composés pour lesquels les techniques analytiques sont extrêmement sensibles (cas des COV par désorption thermique). Le concept de type tube été amélioré récemment en pratiquant un échantillonnage radial (Fig. 3) qui accroît, de plus d'un facteur 100, la quantité de polluant collectée par unité de temps [15].

Les badges présentent une surface de collecte nettement accrue par comparaison aux tubes traditionnels. Les débits équivalents sont 10 à 100 fois supérieurs à ceux relatifs aux tubes à échantillonnage axial. En contrepartie, leur réalisation pratique est plus délicate. La zone de diffusion intègre généralement des matériaux poreux pour limiter l'influence perturbatrice des mouvements d'air au contact du badge. Des travaux expérimentaux sont alors nécessaires pour connaître de façon précise les débits équivalents effectifs.

Les critères de validation à prendre en compte sont nombreux : tests en atmosphères contrôlées, étude de terrain en site fixe, influence du port du badge... Ce qui explique que peu de prototypes subissent l'ensemble des tests souhaitables. Les badges commercialisés sont encore en nombre insuffisant. Peu de composés font l'objet d'une validation

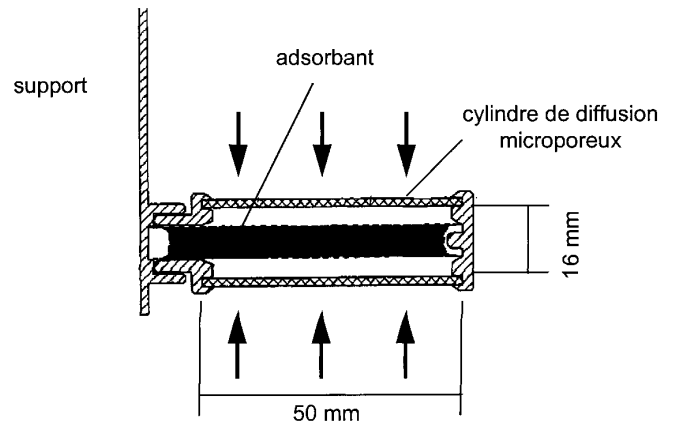


Figure 3. Exemple d'échantillonneur passif de composés organiques volatils, cas d'un tube à prélèvement radial.

expérimentale complète et il n'est pas toujours aisé de savoir si les débits équivalents sont proposés sur des bases expérimentales ou théoriques.

Le tableau II récapitule les propriétés de quelques capteurs passifs parmi les plus utilisés.

1) NO₂, NO_x

Tableau II. Quelques exemples d'échantillonneurs passifs.

Composé	Prélèvement	Analyse	Sensibilité / Durée
SO ₂	radial sur tube silice imprégnée (TEA)	chromatographie d'ions (SO ₄ ²⁻)	80 µg m ⁻³ /6 h
NO ₂	radial sur tube silice imprégnée (TEA)	colorimétrie (NO ₂) réaction de Griess-Saltzman	50 µg m ⁻³ /2 h
	axial sur tube filtre imprégné (TEA)	colorimétrie (NO ₂) réaction de Griess-Saltzman	60 µg m ⁻³ /2 h
NO	Radial sur tube Florisil imprégné (CrO ₃)	colorimétrie (NO ₂) réaction de Griess-Saltzman	100 µg m ⁻³ /3 h
Formaldéhyde	Badge filtre imprégné (DNPH)	HPLC/UV (hydrazones)	6 µg m ⁻³ /3 h
	Radial sur tube florisil imprégné (DNPH)	HPLC/UV (hydrazones)	6 µg m ⁻³ /8 h
Ozone	filtre imprégné (K ₂ CO ₃ + NaNO ₂)	chromatographie d'ions (NO ₃ ⁻)	50 µg m ⁻³ /8 h
	filtre imprégné (DPE)	colorimétrie (aldéhydes)	
COV	axial sur tube adsorbant (ex : tenax, carbotrap)	désorption thermique-CPG	< 5 µg m ⁻³ /1 h (ex : benzène)
	radial sur tube (tenax, carbone...)	désorption thermique-CPG	<1µg m ⁻³ /8 h (ex : benzène)

Remarque : TEA : triéthanolamine, DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine, DPE : 1,2-di(4-pyridyl)-éthylène.

La mesure a été développée à l'origine par Palmes sur le concept d'un tube contenant un disque imprégné de triéthanolamine [16]. Les nitrites formés sont analysés par colorimétrie après réaction avec un colorant azoïque (réaction de Saltzmann). Cette technique a fait l'objet d'adaptations mineures. Le tube de Palmes très utilisé pour cartographier les niveaux de NO_2 dans l'environnement impose des durées d'exposition minimales d'une semaine en raison d'une sensibilité limitée ($400 \mu\text{g m}^{-3} \text{h}^{-1}$). L'essentiel des efforts a porté ces dernières années sur la réalisation de badges dont la géométrie assure des débits plus importants. Dans le meilleur des cas, la sensibilité obtenue impose des durées d'exposition de plusieurs heures ($\text{LD} = 25 \mu\text{g m}^{-3}$ pour 1 heure d'exposition).

Certains badges offrent la possibilité de mesurer simultanément NO et NO_2 . NO est oxydé en NO_2 par un ajout d'un réactif d'imprégnation.

2) O_3

L'ozone est probablement un des composés les plus difficiles à mesurer. Il peut être capté sur un filtre en fibre de verre imprégné par du nitrite de sodium en milieu alcalin [17]. Les nitrates formés sont analysés par chromatographie d'ions.

Les débits effectifs sont de l'ordre de 18 mL/min, ce qui correspond à une limite de détection de $50 \mu\text{g m}^{-3}$ pour 8 heures d'exposition.

Ce capteur a subi de nombreux tests (influence de la température, de la vitesse de l'air, de l'humidité...). NO_2 et le nitrate de peroxyacétyle (PAN) n'interfèrent pas. La lumière est sans effet. Il s'agit d'un rare exemple où l'influence du port du badge sur un individu a été testée. Il a été montré que la proximité trop grande des vêtements pouvait conduire à un déficit de l'ordre de 12 %.

D'autres principes sont appliqués : l'ozone réagit avec le 1,2-di(4-pyridyl)-éthylène pour former un aldéhyde détectable par analyse spectrophotométrique [18].

L'ozone est un composé à caractère irritant, dont les cycles diurnes en été sont très marqués. Les sensibilités de ces méthodes sont encore insuffisantes pour évaluer l'exposition au cours des deux ou trois heures les plus critiques de la journée.

3) Formaldéhyde

En raison de sa toxicité et de son caractère ubiquitaire dans les environnements intérieurs et extérieurs, le formaldéhyde est l'objet de nombreuses mesures. Plusieurs capteurs sont développés sur le même principe. Le piégeage est effectué par un filtre en fibre de verre imprégné de 2,4-dinitrophenylhydrazine. La sensibilité est de $6 \mu\text{g m}^{-3}$ pour 8 heures d'exposition [19]. La durée d'exposition peut être prolongée jusqu'à 72 heures en environnement intérieur. Des interférences sont néanmoins signalées : décomposition de l'hydrazone formée par l'ozone.

4) COV

Les badges traditionnels à charbon actif sont peu adaptés car l'analyse chromatographique ne porte que sur une fraction du volume de solvant nécessaire pour éluer les composés d'intérêt. Cette technique est réservée principalement à la caractérisation des environnements car sa mise en œuvre

impose des durées minimales d'exposition de plusieurs jours incompatibles avec un échantillonnage personnel.

Les tubes remplis d'adsorbants faibles (tenax, carbone graphitisé, ...) constituent les moyens les plus performants. Les tubes facilement recyclables sont aisément préparés en laboratoire. Le domaine d'application des adsorbants faibles est reconnu plus large que celui des charbons actifs. Plusieurs travaux publiés [20,21] font référence à des tubes dont le format est compatible avec les interfaces de désorption thermique commercialisées. Par analyse chromatographique en phase gazeuse couplée à la détection par ionisation de flamme ou spectrométrie de masse, il est possible d'atteindre des seuils de détection de l'ordre de $1 \mu\text{g m}^{-3}$ pour 24 heures d'exposition avec des tubes traditionnels. Sur la base d'un échantillonnage radial, des travaux récents [15] montrent qu'il est possible de réduire considérablement la durée d'exposition.

Une des difficultés majeures est d'apprécier la durée maximale d'exposition pendant laquelle les tubes se comportent de façon idéale ; au-delà d'un certain temps, la pression de vapeur de l'analyte à l'interface adsorbant-air risque de ne plus être négligeable. Il s'ensuit une réduction du gradient de concentration qui se traduit par une diminution du débit-équivalent. Cette durée est fonction du couple adsorbant/soluté.

Les particules

Plusieurs échantillonneurs sont disponibles sur le marché en vue de prélever les fractions alvéolaires, thoraciques ou inhalables [7,22].

La fraction inhalable peut être collectée, à un débit de quelques litres par minute avec des échantillonneurs munis de un ou plusieurs orifices d'entrée dont le diamètre varie de quelques millimètres à quelques dizaines de millimètres.

Les particules sont recueillies par filtration sur des médias dont le diamètre varie de 25 à 50 mm.

Il a été développé un échantillonneur qui sélectionne les fractions thoraciques ou alvéolaires de l'aérosol par impaction des particules sur deux plaques interchangeables.

Les fractions alvéolaires font l'objet de nombreux prélèvements basés sur la séparation par de petits cyclones. Le CIP 10 développé en France est de conception originale : les particules fines sont piégées sur une mousse en polyuréthane solide d'une coupelle tournante. Malgré un débit élevé de 10 L/min, son usage est plutôt réservé à l'atmosphère des lieux de travail.

Dans la plupart des environnements, les teneurs en particules sont faibles, généralement de l'ordre de quelques dizaines de microgrammes par mètre cube d'air. Les échantillonnages doivent donc être réalisés pendant plusieurs heures pour excéder les limites de détection des instruments de laboratoire.

Les déterminations gravimétriques sont effectuées de préférence avec des filtres en Téflon ou en fibres de quartz enrobées de Téflon peu sensibles à l'humidité. Les premiers ont l'inconvénient d'être sensibles aux charges électrostatiques. Des balances électriques de grande sensibilité ($1 \mu\text{g}$) sont exigées ; elles doivent être isolées des vibrations et des courants d'air. Les supports de prélèvement doi-

vent être conditionnés avant et après prélèvement à température et humidité contrôlées. Il est alors possible d'atteindre des seuils de quelques $\mu\text{g m}^{-3}$ pour des durées de prélèvement de 24 heures.

L'analyse de la composition des particules est possible pour certains éléments minéraux (ex : métaux lourds) ou organiques (ex : HAP, Hydrocarbure Aromatiques Polycycliques) à condition d'utiliser les techniques instrumentales les plus sensibles. Le choix de la nature du filtre doit être judicieux pour minimiser l'influence de la contamination apportée par les filtres vierges.

Conclusion

La mesure de l'exposition individuelle aux polluants atmosphériques dans les différents lieux de vie fréquentés par l'homme fait appel à un ensemble de techniques qui, dans leurs principes, ne diffèrent pas fondamentalement de celles utilisées pour caractériser les microenvironnements.

La miniaturisation et l'autonomie du matériel, critères indispensables pour la mesure de l'exposition individuelle, sont des freins encore importants pour disposer des moyens opérationnels qui répondent à un large éventail de contaminants atmosphériques dans toutes les situations données.

Le domaine des gaz est dans l'ensemble assez bien couvert pour répondre à la mesure de l'exposition intégrée sur des durées qui excèdent plusieurs heures.

Les besoins s'expriment surtout pour des mesures en continu capables d'évaluer, aussi bien pour les gaz que les particules, les pointes d'exposition. Des recherches sont aussi à privilégier pour la mise au point de capteurs, sensibles et spécifiques, susceptibles de répondre à l'exposition intégrée sur des durées courtes et qui correspondent au temps passé par l'individu dans de nombreuses situations de la vie courante.

Références

- Ott, W. R. *Env. Sci. Tech.* **1985**, *19*, 880-885.
- Le Moullec, Y.; Person, A.; Festy, B. *Poll. Atm.* **1991**, *129*, 41-50.
- Boudet, C.; Decheneaux, J.; Balducci, F.; Masclat, P.; Zmirou, D. Total personal exposure to fine particulate matter in a urban adult population : the role of ambient air and transport. « 4^{ème} colloque transport et pollution de l'air » Avignon (France), 9-13 juin 1997.
- Bernard, N.; Astre, C.; Vuillot, B.; Saintot, M.; Gerber, M. *J. Exp. Anal. Env. Epidemiol.* **1997**, *7*(2), 165-178.
- Laurent, A. M.; Person, A.; Delaunay, C.; Coursimault, A. Évaluation de l'exposition des citoyens aux polluants d'origine automobile au cours de leurs déplacements en agglomération parisienne, Colloque PREDIT, Poitiers (France), 23-24 juin 1997.
- W.H.O. (1987). Air Quality Guidelines for Europe, Regional Office for Europe, European Series N° 23.
- COST 613/2 (1992) Report series on air pollution epidemiology, Exposure assessment. Report N° 1, EUR 14345 EN. Luxembourg : Office for Official Publications of the European Communities.
- Loewenstein, J. C.; Millancourt, B. *Poll. Atm.* **1989**, *avril-juin*, 219-222.
- Comité Européen de Normalisation, EN 481 Workplace Atmospheres, Size Fractionation Definitions for Measurement of Airborne Particles, Bruxelles, Belgique, 1992.
- Pui, D. Y. H. *Analyst* **1996**, *121*, 1215-1224
- Nishikawa, Y.; Taguchi, K. *J. Chromatogr.* **1987**, *396*, 251-259
- Koutrakis, P.; Fasano, A. M.; Slater, J. L.; Spengler, J. D.; McCarthy, J. F.; Leaderer, B. P. *Atm. Env.* **1989**, *23* (12), 2767-2773.
- Brown, R. Diffusive sampling, Symposium "Clean Air at Work", Luxembourg, 9-13 September 1991.
- Cao, X. L.; Hewitt, N. *Env. Techn.* **1991**, *12*, 1055-1062
- Cocheo, V.; Boaretto, C.; Sacco, P. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **1996**, *57*, 897-904.
- Palmes, E. D.; Gunnison, A. F.; Dimattio, J.; Tomczyk, C. *Am. Ind. Hyg. Ass. J.* **1976**, *37*, 570-577.
- Koutrakis, P.; Wolfson, J. M.; Bunyaviroch, A.; Frohlich, S. E.; Hirano, K.; Mulik, J. M. *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 209-214.
- Hangartner, M.; Kirchner, M.; Werner, H. Evaluation of passive methods for measuring ozone in the european Alps. Proceedings of the 10 th World Clean Air Congress, Espoo (Finland), 28 May - 2 June 1995.
- Levin, J. O.; Lindahl, R.; Anderson, K. *Env. Tech. Lett.* **1988**, *9*, 1423-1430.
- De Bortoli, M.; Knöppel, H.; Pecchio, E.; Vissers, H. Performance of a thermally desorbable diffusion sampler for personal and indoor air monitoring, The 4th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Indoor Air'87. Berlin, 17-21 August 1987.
- Wright, M. D. Diffusive uptake rates for the Perkin Elmer tube - BCR air sampling intercomparison at Vito (Mol, Belgium) Feb. 1991 - April 1992, HSE internal report IR/L/IA/93/3.
- Kenny, L. C.; Aitken, R.; Chalmers, C.; Fabriès, J. F.; Gonzalez-Fernandez, E.; Kromhout, H.; Liden, G.; Mark, D.; Riediger, G.; Prodi, V. *Ann. Occup. Hyg.* **1997**, *41*, 135-153.