

ÉVALUATION ET COMPARAISON DES SYSTÈMES UTILISÉS POUR LE PRÉLÈVEMENT ET LE DOSAGE DES ALDÉHYDES DANS L'AIR

Une étude comparative a été réalisée sur les systèmes utilisés pour le mesurage du formol et du glutaraldéhyde dans l'air : deux échantillonneurs passifs, deux ensembles de filtres et cinq tubes ou cartouches, dont le tube préparé dans les laboratoires de l'INRS.

Ces échantillonneurs sont tous constitués d'un support solide imprégné d'un réactif de dérivation (la 2,4-dinitrophénylhydrazine ou DNPH) et l'analyse ultérieure en laboratoire du dérivé formé permet de déterminer la concentration en aldéhyde dans l'air prélevé.

Le travail a consisté à les tester, d'une part, dans des conditions expérimentales bien contrôlées et, d'autre part, en situation réelle, pour juger de leur fiabilité, préciser leurs limites d'utilisation et définir les paramètres pouvant influencer leurs performances.

Les essais ont permis d'évaluer la dispersion sur les résultats de mesures, la justesse de ces résultats et l'incertitude globale relative (relative overall uncertainty – ROU) [19].

Les cartouches WATERS Sep-Pak® et Xposure™, le tube INRS et la cartouche ORBO Lp DNPH (dans une moindre mesure) fournissent des résultats fidèles et justes, les cartouches WATERS souffrant cependant, pour le glutaraldéhyde, d'une chute des performances si l'analyse n'est pas réalisée dans les plus brefs délais. Le tube SKC manque de précision pour le formol. Le filtre DRAEGER est globalement acceptable pour le glutaraldéhyde alors qu'il sous-estime largement les expositions au formol. Le filtre ORBO pose problème pour le formol car il est peu fiable et supporte mal le stockage. Le badge GMD est équivalent aux meilleures cartouches pour le glutaraldéhyde mais se comporte moins bien, après stockage, pour le formol (dans des conditions de test plus sévères que les spécifications du fournisseur). Le badge ACS, quant à lui, ne permet pas d'évaluer l'exposition au glutaraldéhyde et il n'a pas pu être utilisé avec le formol faute d'échantillonneurs disponibles chez le fournisseur. Tous ces résultats corroborent ceux obtenus au poste de travail.

EVALUATION AND COMPARISON OF SYSTEMS USED FOR SAMPLING AND MEASURING ALDEHYDES IN AIR

A comparative study has been conducted on systems used for measuring formaldehyde and glutaraldehyde in air. These systems comprised two passive samplers, two filter kits and five tubes or cartridges, including a tube developed at INRS laboratories.

These samplers all made with a solid medium impregnated with a by-product reagent (2,4-dinitrophenylhydrazine or DNPH). Subsequent laboratory analysis of the by-product allows determination of the aldehyde concentration in the sampled air.

Research involved testing these samplers under highly controlled experimental conditions, confirming their usage limits, under real conditions, to assess their reliability and establishing parameters capable of influencing their performance characteristics.

Sampler testing enabled us to evaluate measurement result variability, accuracy and relative overall uncertainty (ROU) [19]. The WATERS Sep-Pak® and Xposure™ cartridges, the INRS tube and the ORBO Lp DNPH cartridge (to a lesser extent) gave reliable, accurate results. However, in the case of glutaraldehyde, the WATERS cartridges are subject to a drop in performance, if they are not analysed at once. The SKC tube suffers from lack of accuracy in relation to formaldehyde. The DRAEGER filter is generally acceptable for glutaraldehyde, but significantly underestimates formaldehyde concentrations. The ORBO filter is problematic in relation to formaldehyde because of its unreliability and poor storage resistance. The GMD badge passive sampler is equivalent to the best cartridges for glutaraldehyde, but it behaves less well for formaldehyde after storage (under test conditions exceeding supplier specifications). The ACS badge passive sampler does not allow glutaraldehyde exposure assessment and could not be used for formaldehyde because of a shortage of samplers at the supplier.

All these results confirm those obtained at the workstation.

- Aldéhyde formique
- Aldéhyde glutarique
- Prélèvement
- Air
- Mesure
- Échantillonneur
- Essai comparatif.

► Danièle JARGOT, Blandine CASTEL,
Clotilde HECHT, Eddy LANGLOIS,
INRS, département Métrologie des polluants

- Formaldehyde
- Glutaraldehyde
- Sampling
- Air
- Measurement
- Sampler
- Comparative test

Du fait de leurs propriétés anti-septiques vis-à-vis de nombreux microorganismes, les aldéhydes sont largement utilisés pour la désinfection, notamment en milieu hospitalier. Le glutaraldéhyde a été pendant longtemps le produit de référence pour la stérilisation par trempage à froid des matériels d'endoscopie [1, 2]. Leur utilisation dans ce domaine est aujourd'hui remise en cause en raison de leur inefficacité vis-à-vis des agents transmissibles non conventionnels - prions- et de leur propre toxicité [1]. Le glutaraldéhyde reste cependant très apprécié dans les services de soins et d'anatomopathologie, comme fixateur histologique et anatomique ainsi que pour le développement radiographique [1]. Par ailleurs, les activités d'embaulement, le travail des bois compressés et de nombreuses autres applications industrielles (résines amino- ou phéno-plastes) peuvent être génératrices d'une exposition au formol.

Glutaraldéhyde et formol sont des irritants de la peau et des muqueuses. Ils sont également allergisants et figurent à ce titre aux tableaux des maladies professionnelles du régime général n° 43, 65 et 66. Le glutaraldéhyde serait aussi mutagène [4]. Le formaldéhyde vient d'être classé comme cancérigène pour l'homme (groupe 1) par les experts du Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC). Les valeurs limites d'exposition professionnelle françaises sont actuellement de 0,6 mg/m³ (0,5 ppm ou 500 ppb) sur 8 heures (valeur limite de moyenne d'exposition - VME) et 1,2 mg/m³ (1 ppm ou 1 000 ppb) sur 15 minutes (valeur limite à court terme) pour le formol. Elles sont de 0,4 mg/m³ (0,1 ppm ou 100 ppb) et 0,8 mg/m³ (0,2 ppm ou 200 ppb) respectivement pour la VME et la valeur limite à court terme du glutaraldéhyde. Mais des cas d'effets gênants à des teneurs apparemment bien inférieures à ces concentrations sont répertoriés [5].

Pour le glutaraldéhyde, il n'existe pas de méthode de surveillance biologique disponible [6] et les indicateurs proposés pour le formol sont peu sensibles et d'un intérêt limité en hygiène industrielle [7]. Ainsi les mesures de concentrations atmosphériques constituent-elles le seul moyen de surveillance de l'exposition du personnel [8]. Ces mesures sont classiquement réalisées par pompage de l'air à travers

un support solide imprégné d'un réactif (2,4-dinitrophénylhydrazine ou DNPH) avec lequel l'aldéhyde piégé forme un dérivé. Ce dérivé est ultérieurement analysé en laboratoire par chromatographie liquide haute performance (HPLC) [9, 10, 11]. Des cartouches, tubes, filtres et échantillonneurs passifs sont commercialisés prêts à l'emploi pour le mesurage des aldéhydes dans l'air. Des appareils à lecture directe sont également proposés. Certains de ces dispositifs avaient déjà fait l'objet d'évaluations plus ou moins complètes [12, 13, 14, 15], mais des résultats hétérogènes obtenus lors de campagnes de prélèvements sur le terrain a remis en cause leur validité.

L'étude a consisté à tester et à comparer les systèmes proposés sur le marché français, dans des conditions expérimentales bien contrôlées de laboratoire et en situation réelle à différents postes de travail. Les essais de comparaison ont été réalisés respectivement pour les deux aldéhydes cités, à différents niveaux de concentration (compris entre le 1/10 et 2 fois les VME), pour plusieurs débits de prélèvement, en présence ou non d'un co-polluant et pour plusieurs conditions de conservation des supports avant analyse. Ceci afin de juger de la fiabilité de ces échantillonneurs et de préciser leurs limites et les paramètres influençant leur bonne utilisation.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Neuf échantillonneurs ont été comparés (cf. *Tableau 1*).

La génération des aldéhydes

Les atmosphères de glutaraldéhyde ont été générées dans un banc (cf. *Figure 1*) à partir d'une dilution aqueuse de la solution commerciale à 30 %, distribuée dans le flux d'air à l'aide d'un système pousse-seringue motorisé (Série 200 Kd Scientific). La génération du formol a été obtenue par décomposition de paraformaldéhyde solide dans une cellule à perméation (fournie par la société Calibrage, Site EDF de la Pecette, St. Chamas, France et re-calibrée in situ par gravimétrie), chauffée à 100°C et balayée par de l'azote. Pour le co-polluant étudié, l'une des extrémités d'un capillaire en

silice fondue plongeait dans un réservoir d'éthanol pur, une contre-pression de 1,6 à 3 bars étant appliquée à la surface du liquide. L'autre extrémité du capillaire était amenée dans une cellule d'homogénéisation thermostatée où de l'air à 2 L/min était distribué comme flux d'entraînement. Cet air chargé en éthanol était alors injecté dans le flux d'air principal (cf. *Figure 2*). Les vapeurs de solvant et d'aldéhyde étaient ensuite entraînées par un flux d'air dans une chambre d'homogénéisation puis dans la cellule d'exposition.

L'homogénéité et la stabilité des atmosphères générées dans les deux chambres où étaient exposés les échantillonneurs (selon qu'il s'agisse des tubes, filtres et cartouches ou des échantillonneurs passifs) ont été vérifiées. Avant que les essais de comparaison commencent, la génération a été largement étudiée et optimisée en termes de géométrie et possibilités techniques du banc (arrivée du flux d'aldéhyde par rapport à l'air de dilution, débits de dilution, contre-pression...), stabilité dans le temps et rendement de la génération, protection contre la polymérisation du glutaraldéhyde (avec ou sans chauffage, sous atmosphère inerte ou non...).

L'atmosphère générée a été systématiquement stabilisée pendant une heure avant chaque essai.

La méthode de référence

Les concentrations en aldéhyde dans la cellule d'exposition ont été déterminées à partir des quantités de glutaraldéhyde consommées pour la génération ou, pour le formol, calculées en fonction de la température de la cellule de perméation et de sa courbe de calibration. Parallèlement, des prélèvements ont été effectués dans la chambre d'exposition à l'aide de tubes préparés à l'INRS [9], optimisés et validés par ailleurs lors d'essais d'intercomparaison européens [16, 17, 18].

L'écart entre ces deux types de déterminations s'étant révélé ponctuellement supérieur à 10 %, la valeur calculée n'a pas pu être prise comme concentration de référence, ainsi que les normes le suggèrent [19, 20]. Les résultats des prélèvements effectués à l'aide des tubes dits de référence ont donc constitué, tout au long de l'étude, la valeur à laquelle les résultats fournis par les dispositifs testés (y compris les

TABLEAU I

Les échantillonneurs évalués

Samplers evaluated

Type d'échantillonneur	Nom de l'échantillonneur Fabricant (Nom du fournisseur)	Caractéristiques	Spécifications du fabricant
Échantillonneur passif par diffusion	Badge ACS (ref. G10 et F10) ACS INTERNATIONAL Boca Raton, Flor. USA (Mavin Air Technologie, Paris-F)	Badge contenant un adsorbant activé solide, imprégné du réactif de dérivation et retenu par une membrane polymère spécialement traitée	Quantité minimum détectable : 0,011 µg de glutaraldéhyde sur 8 h La durée de prélèvement minimum à 0,1 VME est de 1 h et de 3 minutes à 2 VME
Échantillonneur passif par diffusion	Badge GMD 570 GMD Systems, Hendersonville, Pa, USA (ARELCO, Fontenay-Sous-Bois, F)	Badge contenant un filtre imprégné de DNPH, en 2 parties : l'une exposée, l'autre servant de zone témoin	Quantité minimum détectable : 0,072 µg de formol sur 8 h Durée de prélèvement minimum à 0,1 VME : 15 min pour le glutaraldéhyde, 1 h pour le formol, à 2 VME : 1 min pour le glutaraldéhyde, 3 min pour le formol Capacité : 29 µg de formol
Filtres en cassette pour prélèvement à l'aide d'une pompe	Filtre ORBO (réf. 827) Supelco, Bellefonte, Pa, USA (Sigma-Aldrich/ Supelco, L'Isle d'Abeau, St Quentin Fallavier, F)	2 filtres (∅ 37 mm) en fibre de verre traités à l'acide phosphorique et imprégnés de 2,4-DNPH	Quantité minimum détectable: 0,27 µg de glutaraldéhyde Capacité maximale : 256 µg de glutaraldéhyde Volume de prélèvement : 15 à 120 L à 1 L/min
Filtres en cassette pour prélèvement à l'aide d'une pompe	Filtre DRAEGER pour prélèvement des aldéhydes Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck, Allemagne (Draeger Industrie, Strasbourg, F)	2 filtres (∅ 25 mm) imprégnés de 2,4-DNPH	Quantité minimum détectable : 0,8 µg Capacité maximale > 80 µg Débit de prélèvement : 0,1 à 1L/min Volume de prélèvement préconisé : 10 à 100 L.
Tube de gel de silice pour prélèvement des aldéhydes	Tube SKC (ref. 226-119) SKC, Eighty Four, Pa, USA (ARELCO, Fontenay-Sous-Bois, F)	Tube en verre rempli de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH	Quantité minimum détectable : 0,3 µg de glutaraldéhyde Capacité maximale : 265 µg de glutaraldéhyde Débit de prélèvement : 100 à 1 500 mL/min Volume de prélèvement : 12 à 96 L
Cartouche pour prélèvement des aldéhydes	ORBO Lp DNPH-S10 Supelco, Bellefonte, Pa, USA (Sigma-Aldrich/ Supelco, L'Isle d'Abeau, St Quentin Fallavier, F)	Cartouche pour extraction en phase solide (SPE) remplie de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH	Quantité minimum détectable : 0,16 µg Capacité maximale : 75 µg en carbonyle
Cartouche pour prélèvement des aldéhydes	WATERS Sep-Pak® DNPH- Silica cartridge Waters Corporation, Milford, MA, USA (WATERS/ Phase Separations, St Quentin en Yvelines, F)	Cartouche remplie de 350 mg de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH	Quantité minimum détectable : 0,50 µg de glutaraldéhyde Capacité maximale : 230 µg de glutaraldéhyde Débit de prélèvement : 100 à 1 500 mL/min Volume de prélèvement préconisé : 20 L.
Cartouche pour prélèvement des aldéhydes	WATERS XPosure™ Aldehyde sampler Waters Corporation, Milford, MA, USA (WATERS/ Phase Separations, St Quentin en Yvelines, F)	Cartouche remplie de 350 mg de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH, à qualité de blancs améliorée par rapport à la cartouche classique	Quantité minimum détectable : 0,50 µg de glutaraldéhyde Capacité maximale : 230 µg de glutaraldéhyde Débit de prélèvement : 100 à 1 500 mL/min Volume de prélèvement préconisé : 20 L
Tube INRS	TSLF Préparé par l'INRS	Tube constitué d'un corps de seringue contenant 500 mg de gel de silice imprégné à 1 % de DNPH, maintenu par des pastilles en Téflon®	Quantité minimum mesurable: 0,18 µg de formol Volume de prélèvement préconisé : 5 à 200 L

6 tubes INRS exposés comme échantillons) ont été comparés.

Les prélèvements d'air

Pour chaque essai des tubes et filtres, douze prélèvements actifs et trois prélèvements de référence étaient effectués en parallèle à l'aide de pompes individuelles (à un débit de 100 ou 200 mL/min) ou d'un système comprenant une

pompe à vide et des orifices critiques (pour assurer un débit d'air à travers l'échantillonneur de 500 mL/min). Ces débits s'inscrivent dans les gammes préconisées par les fabricants des différents systèmes, tout en ne dépassant pas les limites permises par le banc (pour respecter un débit d'air prélevé global maximal et assurer l'homogénéité de l'atmosphère dans la cellule de prélèvement). Tous les essais ont été menés

sur 4 heures de prélèvement. Pour les badges, c'est la durée d'exposition qui était modulée (1 h, 4 h ou 6 h). Les pompes étaient contrôlées à l'aide d'un débitmètre à lame de savon (SUPELCO, modèle Gillibrator®). Celui-ci était lui-même contrôlé par rapport à un débitmètre étalon, étalonné annuellement par un service de métrologie accrédité.

FIGURE 1

Banc de génération des aldéhydes
Aldehyde dynamic production

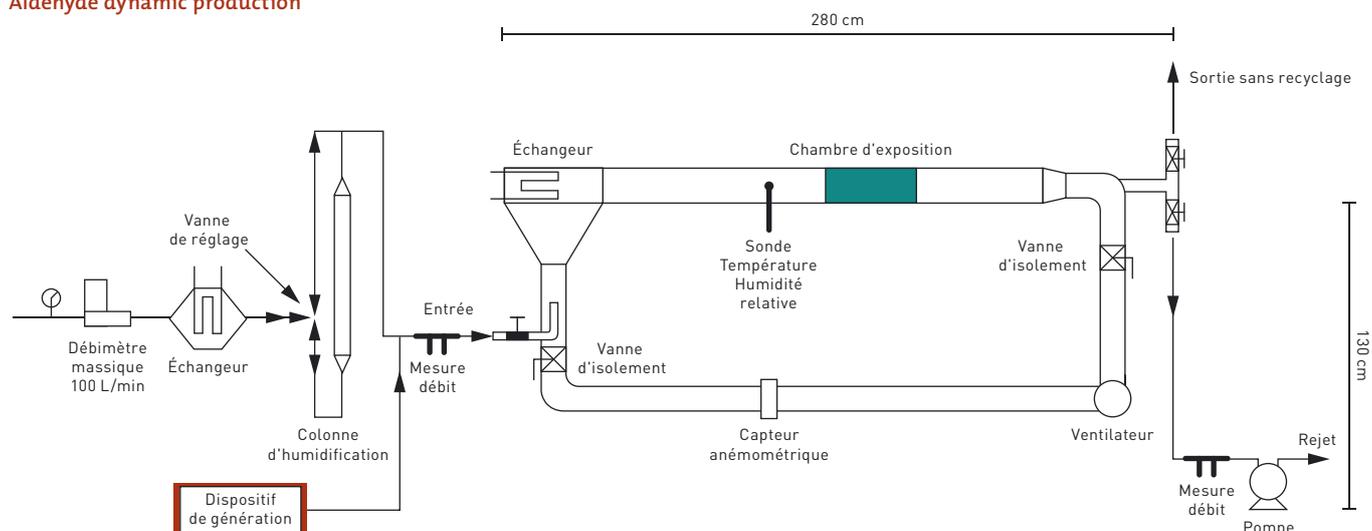
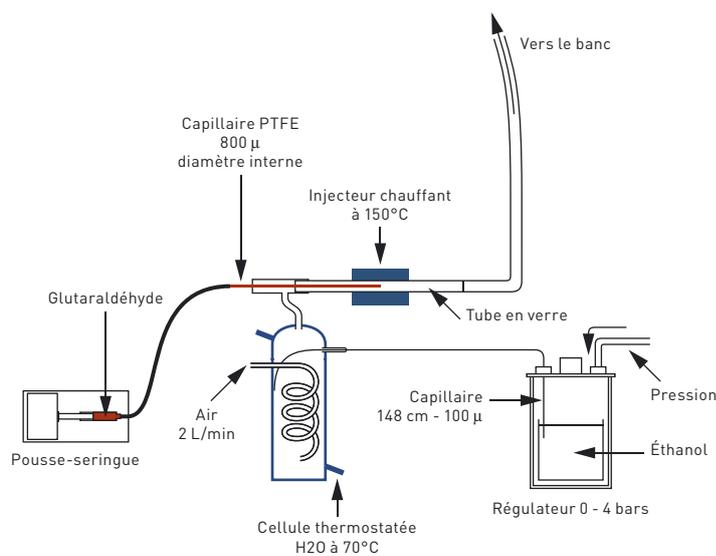


FIGURE 2

Dispositif de génération du glutaraldéhyde et du co-polluant
Glutaraldehyde and co-pollutant production system



Débit du pousse seringue : de 130 à 330 μL/h selon la concentration générée.
 Débit du flux d'air d'entraînement vers la cellule d'exposition : 50 ou 95 L/min (température 20°C, 50 % d'hygrométrie).

Syringe pump flow rate: 130 - 330 μL/h.

Main air stream flow rate towards exposure cell: 50 or 95 L/min (temperature 20°C, hygrometry 50%).

Les échantillonneurs testés étaient rebouchés immédiatement après les prélèvements. Ceux analysés dans les 24 heures ou 30 jours plus tard, ainsi que les tubes de référence, étaient mis au réfrigérateur à 4°C jusqu'au moment de l'analyse. Ceux faisant l'objet d'essais de stabilité à 8 jours ont été conservés dans un local climatisé à 22°C, à l'abri de toute pollution.

La méthode analytique

Tous les prélèvements effectués (sur tubes, filtres et badges) ont été analysés par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) après désorption dans l'acétonitrile, selon la méthode décrite dans la base Métropol de l'INRS [9].

Pour chacun, la procédure de récupération du polluant suggérée par le fournisseur a été respectée. À savoir : cf *Tableau ci-dessous*.

Les analyses ont été effectuées sur une colonne Kromasil greffée C18 (particules de 5μm), de longueur 25 cm, avec un éluant constitué d'acétonitrile et d'eau (75/25 en volume pour le glutaraldéhyde, 70/30 pour le formol) et une détection par UV à 360 nm. Dans ces conditions, le glutaraldéhyde sort sous la forme de deux pics dont les temps de rétention respectifs sont de 7,5 et 8,4 minutes. Le temps de rétention du formol est égal à 5,7 minutes. L'étalonnage externe était réalisé à l'aide

Type de support	Méthode de désorption
Badge GMD, Badge ACS, Filtres ORBO 827 et DRAÉGER, Tube SKC 226-119	Désorption de l'adsorbant solide, des 2 filtres (séparément) ou des 2 parties de filtres (séparément) dans 3 ou 5 mL d'acétonitrile. Analyse après 30 min d'agitation aux ultra-sons et une centrifugation
Cartouches ORBO Lp DNP H S10, Cartouches WATERS, Tube INRS	Percolation de 5 ou 10 mL d'acétonitrile

de dérivés préparés et purifiés au laboratoire [9].

Le bruit de fond analytique était déterminé à l'aide du logiciel Shimadzu Class VP[®], sur une partie du chromatogramme, vierge de tout pic. La limite de détection analytique définie comme étant égale à trois fois le bruit de fond, correspond à des quantités retrouvées sur l'échantillonneur de 0,02 à 0,1 µg de formol ou 0,1 à 1,4 µg de glutaraldéhyde suivant le support analysé. La répétabilité des analyses était de 0,8 % (coefficient de variation déterminé sur 10 répliques) pour le glutaraldéhyde et de 0,25 % pour le formol, intervenant donc de façon négligeable sur l'incertitude globale des résultats.

Plusieurs « blancs » (supports non ouverts, non exposés, non transportés) ont été systématiquement analysés pour chaque nouveau lot d'échantillonneurs utilisés et l'éventuelle teneur en aldéhyde retrouvée, prise en compte dans les analyses des supports appartenant au même lot. Ces quantités s'échelonnaient entre moins de 0,05 µg pour les cartouches Waters et 0,2 µg pour les filtres (jusqu'à 0,434 µg de formol pour certains lots de filtres Draeger). Ce qui représente de 0,05 % à 29 % des quantités dosées sur un échantillonneur.

Rappelons que le principe des prélèvements passifs repose sur le phénomène de diffusion naturelle des gaz, selon l'équation :

$$q = k \frac{S}{d} DCt$$

avec :

q : masse de polluant fixée sur le badge (ng)

k : facteur de proportionnalité intégrant notamment les caractéristiques non quantifiées du badge pour un polluant déterminé (par exemple, écart expérimental par rapport à la loi de diffusion)

S : surface de diffusion (cm²)

d : distance de diffusion (cm)

D : coefficient de diffusion de la substance (cm²/s)

C : concentration du polluant (mg/m³)

t : durée d'exposition (min).

Pour chaque polluant, un débit d'échantillonnage est défini : V_e (mL/min) = $k D S/d$.

La concentration atmosphérique C de l'aldéhyde se calcule alors de la façon suivante : C (mg/m³) = $q / (V_e \cdot t)$

Les valeurs de débits d'échantillonnage suivantes nous ont été indiquées par les fournisseurs pour les deux badges étudiés :

■ 10,9 mL/min (glutaraldéhyde), 25,2 mL/min (formol) pour le badge GMD 570,

■ 19 mL/min (G10 glutaraldéhyde), 62 mL/min (F10 formol) pour le badge ACS.

Les essais réalisés

La réponse et le comportement des échantillonneurs peuvent être influencés par plusieurs paramètres. La concentration en aldéhyde, le débit de prélèvement (pour les tubes et filtres) ou la durée du prélèvement (pour les échantillonneurs passifs), la présence d'un co-polluant tel que l'éthanol, la durée et les conditions de conservation des supports entre prélèvement et analyse ont été pris en compte lors de la succession de tests en laboratoire. Les conditions de conservation les plus sévères (stockage de l'échantillonneur pendant 30 jours après le prélèvement) peuvent être celles d'une analyse des échantillons effectuée dans le laboratoire du fabricant situé aux États-Unis. Outre les délais d'analyse, le délai d'envoi des badges prélevés et leur durée d'acheminement doivent alors être considérés.

Nous avons comparé les performances de chaque échantillonneur à celles des autres dispositifs testés à travers des trois éléments suivants : la reproductibilité des mesures, le biais et l'incertitude relative globale (ROU ou Relative Overall Uncertainty) :

- **La reproductibilité des mesures** a été exprimée en dispersion %. Ce coefficient, estimé à partir de l'écart-type géométrique $s(\log C)$ des mesures, permet de calculer l'intervalle de confiance à 95 % d'une mesure sous hypothèse log-normale.

Pour exemple, la dispersion est égale à 10 % lorsque, la valeur vraie étant de 100 ppb, les valeurs mesurées sont comprises entre 100/1,1, soit 90,909 ppb et 100x1,1, soit 110 ppb.

- **Le biais**, estimé à partir du rapport moyen $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$, reflète la justesse des mesures.

- **L'incertitude relative globale**

$$(\text{ROU} = \frac{|\hat{C} - C_{\text{ref}}| + 2s}{C_{\text{ref}}} \times 100) \text{ donne une}$$

idée de l'exactitude attendue sur les mesures. Elle est estimée sur l'ensemble des conditions possibles (54 combinaisons par rapport aux 20 testées) après extrapolation (à l'aide des valeurs de dispersion et de biais calculées ci-dessus) de la moyenne \hat{C} et de l'écart-type s sur les concentrations mesurées par un échantillonneur dans une configuration expérimentale donnée, C_{ref} étant la concentration de référence.

Les incertitudes calculées peuvent être comparées aux recommandations de la norme EN 482 pour laquelle un dispositif ou une procédure est acceptable, pour des mesurages aux fins de comparaison à des valeurs limites, si :

- ROU ≤ 30 % pour des concentrations en substance chimique comprises entre 0,5 et 2 fois la valeur limite d'exposition,

- ROU ≤ 50 % pour des concentrations comprises entre 0,1 et 0,5 fois la valeur limite.

Une exploitation quantitative de l'effet des paramètres ou des combinaisons de paramètres n'a pas été possible, elle aurait fait appel à de trop nombreuses extrapolations par rapport aux essais réalisés et une interprétation trop délicate. Il nous a paru plus pertinent de nous en tenir à un jugement qualitatif (reposant sur les données chiffrées) de la fiabilité des supports.

Deux plans d'expérience ont été suivis, successivement pour le glutaraldéhyde puis pour le formol, pour pouvoir effectuer l'analyse des résultats : un plan avec 10 combinaisons où 6 supports de chaque type étaient exposés (conditions expérimentales données dans le *Tableau II*) et un plan avec 20 essais durant lesquels un seul support était exposé par échantillonneur testé (conditions expérimentales données dans le *Tableau III*).

À partir des résultats de ces deux plans d'expérience, il a été possible d'interpoler la réponse moyenne sur l'ensemble des configurations possibles (au nombre de 54 : 3 concentrations x 3 débits ou durées de prélèvement x 2 (présence ou non d'un co-polluant) x 3 conditions de conservation après prélèvement). La distribution des supports exposés (position dans la cellule et succession des échantillonneurs soumis aux essais) était faite par tirage aléatoire. Pour l'exposition des

TABEAU II

Plan expérimental utilisé pour estimer la reproductibilité des mesures réalisées à l'aide des tubes, filtres et cartouches

Experimental procedure used to estimate reproducibility of measurements taken using filters, tubes and cartridges

	Concentration en aldéhyde : 1 = 0,1 VME 2 = 2 VME	Débit de prélèvement : 1 = 100 mL/min 2 = 500 mL/min	Conditions de conservation des échantillons après le prélèvement : 1 = analyse dans les 24 heures 2 = 30 jours à 4°C	Présence d'alcool : 1 = oui 2 = non
1 ^{er} essai	1	1	1	2
2 ^e essai	1	1	2	1
3 ^e essai	1	2	1	1
4 ^e essai	1	2	1	1
5 ^e essai	1	2	2	2
6 ^e essai	2	1	1	1
7 ^e essai	2	1	2	2
8 ^e essai	2	1	2	2
9 ^e essai	2	2	1	2
10 ^e essai	2	2	2	1

Six échantillonneurs de chaque type sont exposés simultanément pendant 4 heures. Douze échantillonneurs peuvent être exposés en même temps. Un même essai (de 4 heures) est donc répété 4 fois de suite (pour tester les 7 types de supports).

6 samplers of each type are simultaneously exposed for 4 hours. 12 samplers can be simultaneously exposed. The same 4-hour experiment is therefore repeated 4 times in succession to test all 7 types of support.

TABEAU III

Plan expérimental supplémentaire utilisé pour estimer la réponse moyenne fournie par les tubes, filtres et cartouches

Additional experimental procedure used to estimate average response of tubes, cartridges and filters

	Concentration en aldéhyde : 1 = 0,1 VME 2 = VME 3 = 2 VME	Débit de prélèvement : 1 = 100 mL/min 2 = 250 mL/min 3 = 500 mL/min	Conditions de conservation des échantillons après le prélèvement : 1 = analyse dans les 24 heures 2 = 8 jours à 22°C 3 = 30 jours à 4°C	Présence d'alcool : 1 = oui 2 = non
1 ^{er} essai	1	1	2	2
2 ^e essai	1	2	1	2
3 ^e essai	1	2	2	2
4 ^e essai	1	2	2	2
5 ^e essai	1	3	2	2
6 ^e essai	1	3	3	1
7 ^e essai	2	1	1	1
8 ^e essai	2	1	2	2
9 ^e essai	2	1	3	2
10 ^e essai	2	2	1	2
11 ^e essai	2	2	2	2
12 ^e essai	2	2	3	1
13 ^e essai	2	3	1	2
14 ^e essai	2	3	2	1
15 ^e essai	2	3	3	2
16 ^e essai	3	1	2	1
17 ^e essai	3	2	1	1
18 ^e essai	3	2	2	2
19 ^e essai	3	2	3	2
20 ^e essai	3	3	2	2

Un seul échantillonneur de chaque type est exposé pour chaque essai. Les 7 types d'échantillonneurs sont donc testés simultanément. Chaque essai correspond à 4 heures d'exposition.

Each test involves exposing a single sampler of each type. The 7 sampler types are therefore simultaneously tested. Each test corresponds to a 4-hour exposure.

échantillonneurs passifs, les deux séries d'essais ont été identiques à l'exception du paramètre débit de prélèvement remplacé par la durée d'exposition : 1 h, 4 h ou 6 h.

Les essais au poste de travail

Parallèlement aux essais en laboratoire, le comportement des dispositifs a été étudié lors de huit campagnes de mesures sur le terrain : dans des laboratoires d'anatomo-pathologie, lors de la fabrication de colles urée-formol et pendant la fabrication et la pose de charpentes. La procédure appliquée consistait à effectuer les prélèvements simultanément à l'aide de plusieurs des échantillonneurs, placés au même endroit ou sur le même opérateur. Des combinaisons de 2 à 5 échantillonneurs (selon qu'il s'agit de prélèvements individuels ou de prélèvements d'ambiance) ont pu être ainsi testées en situations réelles de terrain.

PRINCIPAUX RÉSULTATS

LES ESSAIS RÉALISÉS EN LABORATOIRE

Les résultats de l'ensemble des mesures effectuées en laboratoire sont représentés en Figures 3 à 6 où l'on retrouve, pour chaque support, en ordonnée les concentrations mesurées, et en abscisse la concentration de référence correspondante. La droite de pente 1 représente le cas idéal où la concentration mesurée est exactement égale à la concentration de référence. Les résultats pour le filtre DRAEGER sont incomplets. Tous les essais avec le formol n'ont pu être réalisés, la société n'ayant pas été en mesure de nous fournir les filtres dans un délai raisonnable. Toujours avec le formol, un seul échantillonneur passif a pu être véritablement testé pour cause de rupture de stock du badge ACS puis de son retrait temporaire du marché français.

La reproductibilité des mesures est indépendante des conditions expérimentales (aucun effet remarquable sur la dispersion n'a été jugé statistiquement significatif) à l'exception de celle des cartouches WATERS. Pour les mesures de glutaraldéhyde, la dispersion des résultats a été globalement estimée à 10 % environ pour chacun des échantillonneurs actifs, à 4,4 % pour le badge GMD 570 et 81,4 % pour le badge

FIGURE 3

Résultats des mesures de glutaraldéhyde effectuées avec les tubes et filtres Results of glutaraldehyde measurements taken using tubes and filters

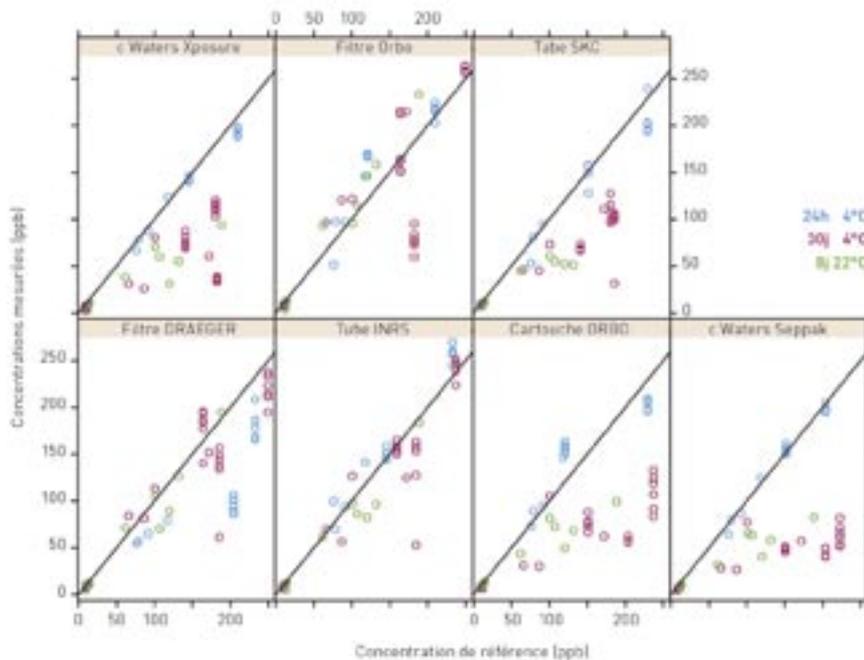
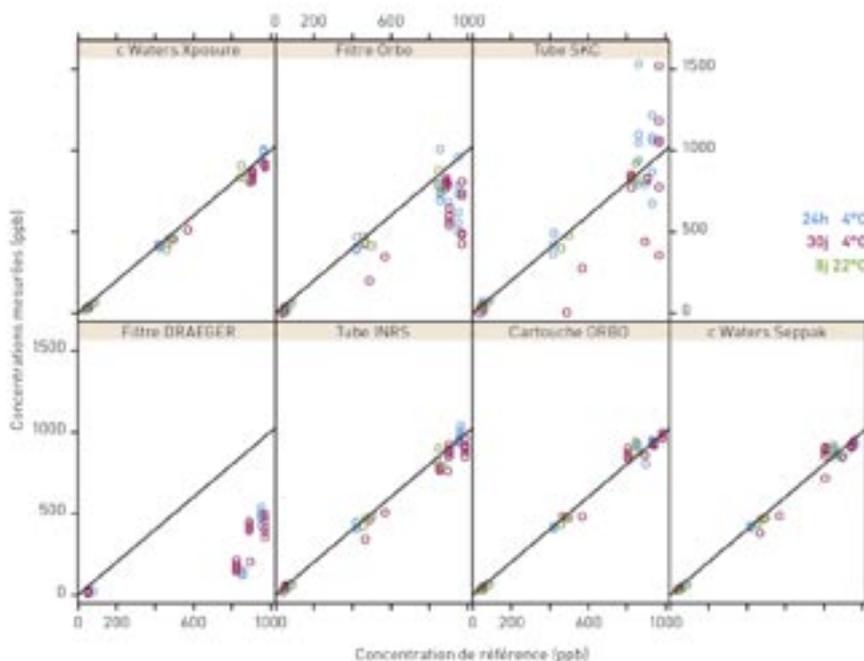


FIGURE 4

Résultats des mesures de formol effectuées avec les tubes et filtres Results of formaldehyde measurements taken using tubes and filters



ACS GIO. Les cartouches WATERS supportent très mal la conservation, aussi bien en termes de durée qu'en termes de température. La dispersion des résultats de la cartouche Xposure™, par exemple, est de 4 % pour les analyses à moins de 24 h, elle passe à 15 % pour les analyses après 8 ou 30 jours.

Dans le cas du formol, la dispersion sur les résultats est de l'ordre de 20 % pour les filtres DRAEGER, ORBO et le tube SKC. Elle est bien meilleure, de l'ordre de 2 % pour les cartouches WATERS et ORBO, 6 % en moyenne pour le tube INRS.

Les valeurs de biais calculées pour estimer l'**exactitude des résultats** sont reportées en Figures 7, 8, 9. Le stockage des cartouches WATERS après les prélèvements de glutaraldéhyde conduit à une sous-estimation rapide et importante des résultats. D'excellents résultats sont enregistrés moins de 24 heures après le prélèvement pour les concentrations supérieures ou équivalentes à la VME (rapport $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$ proche de 1), qui chutent à 50 % (et même à 30 %) de la valeur de référence lorsque l'on analyse les cartouches plusieurs jours après le prélèvement. Pour les faibles concentrations (1/10 de la VME), les résultats de mesures sont stables, de l'ordre de 80 % de la valeur de référence. Le tube SKC 226-119 et la cartouche ORBO Lp DNP-H-S10 ont un comportement semblable mais dans une moindre mesure. Par ailleurs, la présence d'un interférent tel que l'alcool n'influe pas sur la qualité des mesures, sauf pour le tube SKC pour lequel le rapport $C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$ diminue globalement de 0,8 à 0,6. La justesse des résultats en glutaraldéhyde fournis par le badge GMD est démontrée alors que la très grande dispersion des mesures réalisées avec le badge ACS rend difficile l'évaluation de leur exactitude.

Dans le cas du formol, les cartouches WATERS, ORBO et INRS donnent une réponse exacte dans toutes les conditions expérimentales testées. Celle fournie par les filtres DRAEGER, ORBO et par le tube SKC est entachée d'un biais important (les résultats peuvent être sous-estimés dans un rapport de 25 %, voire de 50 %). Le badge GMD est peu sensible à la durée du prélèvement, à la présence d'alcool et à la concentration en aldéhyde. Par contre, les résultats en formol, excellents lorsque les analyses sont effectuées dans les plus brefs

FIGURE 5

Badges pour le glutaraldéhyde
 Passive samplers exposed to glutaraldehyde

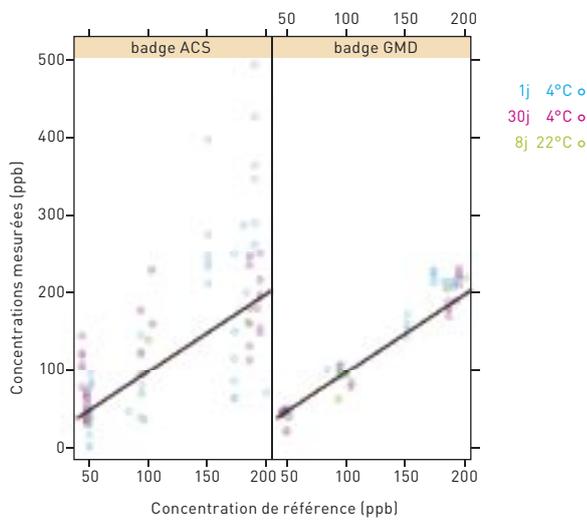


FIGURE 6

Badges pour le formol
 Passive samplers exposed to formaldehyde

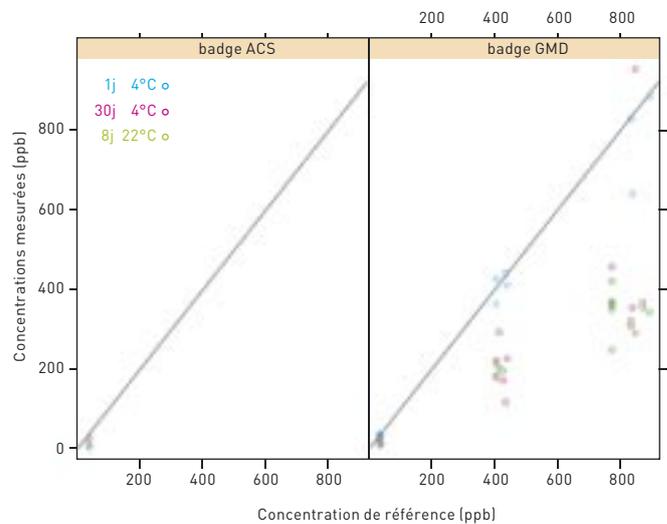
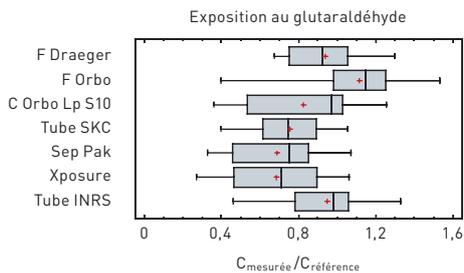


FIGURE 7

Comparaison des biais sur les mesures de glutaraldéhyde des tubes et filtres

Bias comparison ($C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$) for tube- and filter-based glutaraldehyde measurements (1 being the ideal x value)

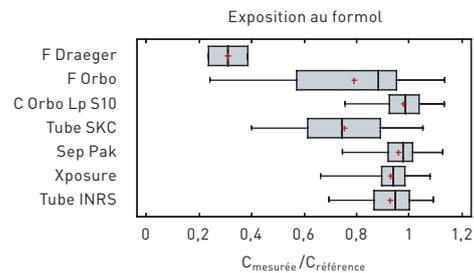


La zone grisée (« boîte ») représente les 50 % de données centrales (du 1^{er} au 3^e quartile), les extrémités des segments horizontaux (« moustaches ») : les données minimum et maximum, le segment vertical : la médiane et la croix : la moyenne des données.

The grey "boxed" area represents 50% of central data (1st to 3rd quartile). Ends of horizontal segments ("whiskers") represent minimum and maximum values, whilst the vertical segment represents the median value and the cross represents the mean value.

FIGURE 8

Comparaison des biais sur les mesures de formol
 Bias comparison ($C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$) for tube- and filter-based formaldehyde measurements (1 being ideal x value)

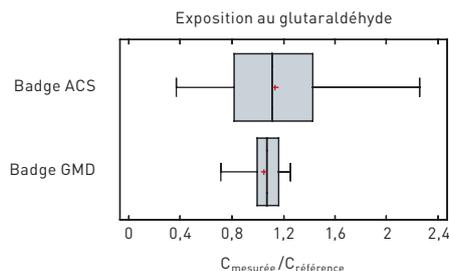


(Même principe de représentation que la Figure 7)
 (Same representation principle as in Figure 7)

FIGURE 9

Comparaison des biais sur les mesures de glutaraldéhyde pour les badges

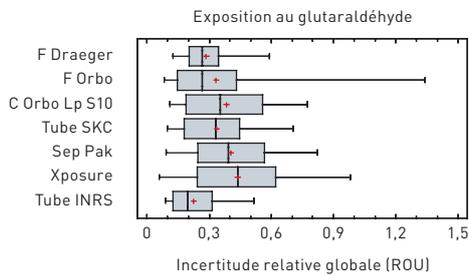
Bias comparison ($C_{\text{mesurée}}/C_{\text{référence}}$) for passive sampler-based glutaraldehyde measurements (1 being the ideal x value)



(Même principe de représentation que la Figure 7)
 (Same representation principle as in Figure 7)

FIGURE 10

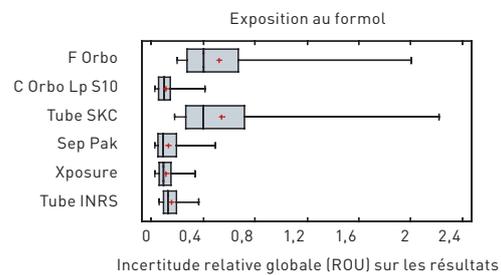
Exposition au glutaraldéhyde. Comparaison des incertitudes globales dues aux tubes et filtres testés
Glutaraldehyde exposure. Comparison of ROU resulting from tested tubes and filters



(Même principe de représentation que la Figure 7)
 Chaque graduation de l'échelle des ROU représente 0,1 unité, soit 10 % en ROU.
 (Same representation principle as in Figure 7)
 Each ROU scale graduation represents 0.1 unit, i.e. 10% ROU.

FIGURE 11

Exposition au formaldéhyde. Comparaison des incertitudes globales dues aux tubes et filtres
Formaldehyde exposure. Comparison of ROU resulting from tested tubes and filters



(Même principe de représentation que la Figure 7)
 Chaque graduation de l'échelle des ROU représente 0,4 unité, soit 40 % en ROU.
 (Same representation principle as in Figure 7)
 Each ROU scale graduation represents 0.4 unit, i.e. 40% ROU.

délais, peuvent être largement sous-estimés après stockage des échantillonneurs à température ambiante ou pendant 30 jours à 4°C.

Les valeurs calculées pour l'**incertitude globale relative** des tubes et filtres sont représentées en *Figures 10 et 11*. Les valeurs moyennes se distribuent selon les échantillonneurs entre 20 et 40 % pour les mesures de glutaraldéhyde, entre 63 et 434 % pour le badge ACS et de 4,6 à 59 % pour le badge GMD, conformes (pour 95 % d'entre elles) aux recommandations de la norme EN 482, du même ordre de grandeur que celle des tubes et cartouches.

Pour les mesures de formaldéhyde, ces valeurs de ROU s'échelonnent entre 10 à 60 % avec des performances conformes aux recommandations de la norme EN 482 pour les cartouches WATERS, ORBO et INRS.

Les essais au poste de travail

Des concentrations en glutaraldéhyde s'échelonnant entre 1 et 100 ppb ont été mesurées à l'aide de 2 échantillonneurs différents lors de lavages d'endoscopes. Du formol a été également prélevé et dosé à des teneurs comprises entre 50 à 1500 ppb dans les laboratoires d'anatomo-pathologie ainsi qu'en fabrication de panneaux de bois et de pose de charpentes. Des combinaisons comprenant un tube INRS en parallèle avec un ou trois autres échantillonneurs ont ainsi été testées.

Les concentrations mesurées avec les cartouches WATERS, les badges

GMD et les cartouches ORBO étaient significativement équivalentes à celles obtenues avec les tubes INRS. Cependant, des zones témoins polluées, parfois plus chargées en aldéhyde que la zone échantillon, ont été observées avec les badges GMD et dans un cas, les résultats de formol ont été plus faibles (d'environ la moitié). Les résultats en formol obtenus avec les filtres Draeger étaient largement sous-estimés, équivalents au 1/10 et au 1/20 des autres résultats, avec des blancs très élevés. Les concentrations mesurées avec les badges ACS ont été soit bien supérieures aux résultats obtenus avec les autres supports (jusqu'à dix fois), soit fortement sous-estimées (jusqu'à ce qu'aucune trace de glutaraldéhyde ne soit retrouvée sur les badges).

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'étude a permis d'identifier les points forts et les défauts des principaux échantillonneurs disponibles sur le marché européen et de relever les faiblesses de leur circuit de distribution respectif. Les observations faites en situation réelle ont été corroborées par les résultats expérimentaux qui ont montré que la plupart de ces dispositifs avaient un comportement différent selon l'aldéhyde prélevé. Ce type d'échantillonneurs est globalement acceptable (par comparaison aux critères européens) lorsque toutes les précau-

tions sont prises pour les stocker (ou ne pas les stocker) après le prélèvement. On peut cependant déplorer que certains dispositifs non fiables puissent être mis sur le marché.

La synthèse faite ci-après des résultats obtenus (cf. *Tableau IV*) pourra être une aide au choix d'un dispositif en fonction de l'application envisagée :

Pour effectuer les mesures d'une exposition professionnelle au glutaraldéhyde, l'utilisation du tube SKC, du filtre DRAEGER, des cartouches WATERS Sep-Pak® et Xposure™, du tube INRS ou de la cartouche ORBO Lp DNPH S10 est tout à fait acceptable. Mais une dégradation importante des performances (avec une sous-estimation des concentrations mesurées) peut être observée dans le temps, pour les fortes concentrations de glutaraldéhyde, particulièrement rapide et significative pour les cartouches WATERS, dans une moindre mesure pour la cartouche ORBO et le tube SKC. L'effet est quasi nul au 1/10° de VME, très marqué quand la concentration mesurée est forte (égale à 1 ou 2 fois la VME). Les résultats obtenus avec le badge GMD présentent une fidélité et une justesse pour le glutaraldéhyde équivalentes à celles des meilleurs échantillonneurs actifs. La reproductibilité du filtre ORBO est moins bonne que celle des autres supports testés. Pour ce support de prélèvement, une grande hétérogénéité d'aspect entre lots (différentes formes pour les fibres constituant le filtre et coloration des filtres imprégnés allant du jaune pâle au rouge foncé, ce qui indique certainement un taux d'imprégnation mal maîtrisé) a

TABLEAU IV

Résumé des résultats qualitatifs de l'étude de comparaison

Résumé des résultats qualitatifs de l'étude de comparaison

Échantillonneur	Point fort	Mauvais comportement
Cartouches WATERS Sep-Pak® et Xposure™	Permettent des mesures de formol fidèles et justes. Pour le glutaraldéhyde également, tant que l'on accepte aucun délai entre prélèvement et analyse. Bonne qualité des blancs de la cartouche Xposure™.	Une dégradation importante des performances est observée dans le temps, pour les fortes concentrations de glutaraldéhyde. Au niveau du 1/10 de la valeur limite d'exposition, ces cartouches se comportent de manière satisfaisante.
Cartouche ORBO Lp DNP H S10	Comportement identique à celui des cartouches Waters, toutefois les tendances sont un peu moins marquées.	
Tube SKC	Comparable à la cartouche ORBO pour le glutaraldéhyde.	Manque drastique de reproductibilité quand il s'agit de prélever du formol.
Tube INRS	Se comporte globalement de façon identique aux cartouches WATERS et ORBO, mais avec une meilleure tenue au stockage après prélèvement.	
Filtre ORBO		Manque de reproductibilité pour le glutaraldéhyde plus important que les autres supports testés. Résultats pour le formol entachés d'une erreur systématique de l'ordre de 25 %. Supporte également difficilement le stockage après prélèvement.
Filtre DRAEGER	Est globalement acceptable pour le glutaraldéhyde.	Sous-estime les expositions au formol (biais pouvant aller jusqu'à plus de 50 %).
Badge GMD	Présente une fidélité et une exactitude pour le glutaraldéhyde équivalentes aux meilleurs dispositifs par pompage.	Des zones témoins polluées ont été observées à plusieurs reprises. Pour le formol, des problèmes de conservation au stockage (lorsque les conditions de celui-ci sont plus sévères que celles préconisées par le fournisseur) entraînent une chute des résultats de 50 % par rapport aux concentrations à mesurer.
Badge ACS		Ne permet pas d'évaluer une exposition au glutaraldéhyde de façon satisfaisante. Aucun essai n'a pu être effectué dans le cas du formol, faute d'échantillonneurs disponibles sur le marché.

d'ailleurs été constatée. Le badge ACS ne permet pas d'évaluer de façon fiable une exposition professionnelle au glutaraldéhyde. Le fait que la surface de diffusion de ces badges, sur laquelle repose le calcul des concentrations, ne soit pas constante d'un échantillonneur à l'autre en constitue déjà une raison suffisante. L'observation à l'œil nu montre en effet que le support adsorbant, contenu dans le boîtier constituant le badge, n'est pas suffisamment retenu par la membrane et peut se tasser sur la moitié du boîtier.

Les mesures d'une exposition professionnelle au formol réalisées avec la cartouche ORBO, le tube INRS ou les cartouches Waters sont justes et fidèles alors que les filtres DRAEGER, ORBO et le tube SKC ne permettent pas d'évaluer de façon exacte des concentrations en formol. Des zones témoins polluées ont été observées sur certains exemplaires du badge GMD, qui peuvent interférer de façon négative avec l'interprétation des résultats et des

problèmes de conservation au stockage (lorsque les conditions de celui-ci sont plus sévères que celles préconisées par le fournisseur) détériorent ses performances.

Une mauvaise tenue au stockage (après le prélèvement) peut en effet altérer de façon importante les performances de ce type d'échantillonneurs. L'attention des utilisateurs n'est pas toujours attirée sur ce paramètre. Il est précisé pour l'un des échantillonneurs que les supports prélevés doivent être envoyés dans les huit jours suivant le prélèvement dans le laboratoire du fabricant, mais rien n'assure que l'analyse soit alors réalisée rapidement. Nos résultats montrent déjà une sous-estimation des mesures au bout de huit jours. Pour un autre, il est spécifié que l'analyse doit être faite dans les quinze jours, mais celle-ci peut être réalisée également dans le laboratoire du fabricant aux États-Unis, avec un délai d'acheminement non maîtrisé...

Ces problèmes de conservation pour certains des échantillonneurs, pourtant peu différents les uns des autres, pourraient s'expliquer par une migration de l'hydrazone au travers du support solide imprégné (non confirmée analytiquement) ou par une fixation progressive, peut-être par réaction de l'hydrazone sur les sites actifs du support. Sa désorption deviendrait alors de moins en moins facile, voire impossible. La dégradation de l'hydrazone par l'air et la lumière, suggérée dans la littérature, plus ou moins importante selon la conception de l'échantillonneur, pourrait également être mise en cause.

Reçu le : 06/09/2006
 Accepté le : 10/10/2006

Remerciements :

Les auteurs remercient Michel GRZEBYK pour son aide lors de l'exploitation statistique et l'interprétation des résultats expérimentaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] CREPY M.N. – Dermatoses professionnelles aux antiseptiques et désinfectants. *Documents pour le médecin du travail*, n° 85, 1^{er} trimestre 2001.
- [2] SHAFFER M.P., BELSITO D.V. – Allergic contact dermatitis from glutaraldehyde in health-care workers. *Contact Dermatitis*, Danemark, volume 43, n° 3, septembre 2000.
- [3] AHREN R., BEAUDOIN L., EICKMANN U., FALCY M. et coll. – Sécurité dans l'emploi des désinfectants dans le secteur santé. *Document de base : documents de travail destinés aux spécialistes de sécurité du travail*. ISSA Prevention Series 2024, 1997.
- [4] Screening Information Data Set SIDS for High Production Volume Chemicals. OECD Initial Assessment. Volume 5 Part 1; IOMC, United Nations, October 1998.
- [5] Occupational and Health Service, Department of labour. The safe occupational use of glutaraldehyde in the health industries. *Occupational Safety and Health Information Series*, 1992.
- [6] BEIGE B., LUNDBERG P. – DECOS and NEG Basis for an Occupational Standard. GLUTARALDEHYDE. 1997.
- [7] Aldéhyde formique. In : Base de données BIOTOX (consultable sur le site Internet <http://www.inrs.fr>).
- [8] CHARNEY. W. – *Handbook of Modern Hospital Safety*. CRC Press LLC, 1999.
- [9] Aldéhydes par chromatographie en phase liquide. Méthode 001 – In : base de données METROPOL (consultable sur le site Internet <http://www.inrs.fr>).
- [10] OSHA Sampling and Analytical Methods, Method 64, OSHA Salt Lake City, 1998. Disponible sur le site <http://www.osha.gov/>
- [11] NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 4th edition, Cincinnati, Ohio, 1994, method 2016, method 2532. Disponibles sur le site: <http://www.cdc.gov/niosh/nmam>
- [12] WELLONS S.L., TRAWICK E.G., STOWERS M.F., JORDAN S.L.P. -- Laboratory and hospital evaluation of four personal monitoring methods for glutaraldehyde in ambient air. *American Industrial Hygiene Association Journal*, États-Unis, volume 59, n° 2, février 1998.
- [13] NIVEN K.J.M., CHERRIE J.W., SPENCER J. – Estimation of exposure from spilled glutaraldehyde solutions in a hospital setting. *The Annals of Occupational Hygiene*, Royaume-uni, volume n° 41, n° 6, décembre 1997.
- [14] NOBLE J. S., STRANG C. R., MICHAEL P. R. – A Comparison of active and Passive Sampling Devices for full-Shift and Short-Term Monitoring of Formaldehyde. *American Industrial Hygiene Association Journal*, États-Unis, volume 54, n° 12, décembre 1993.
- [15] HUYNH C. K. – Aldehyde Active Sampling by Various Techniques during the European Sampling Project, *Occupational Hygiene*, Vol. 4 (3-6), 1998.
- [16] GEYSKENS F., BORMANS R., LAMBRECHTS M., GOELEN E. – Quality Assurance Aspects for Gas Phase Analysis of Aldehydes; Aldehydes Project SMT4-CT97-2190. Second sampling exercise on aldehydes (7-9 June 2000). October 2000.
- [17] GEYSKENS F., BORMANS R., LAMBRECHTS M., POELMANS D., GOELEN E. – Quality Assurance Aspects for Gas Phase Analysis of Aldehydes; Aldehydes Project SMT4-CT97-2190. Final sampling exercise on aldehydes (10-11 April 2001). June 2001.
- [18] HAFKENSCHIED TH. L. – Nmi Report S-CH-01-02. Project "Aldehydes" SMT4-CT97-2910. Results of third comparison. (June 2000- December 2000).
- [19] Norme NF EN 482 (X43-277) Novembre 1994. Atmosphère des lieux de travail - Exigences générales concernant les performances de mesurage des agents chimiques.
- [20] Norme NF EN 838 (X43-278) Janvier 1996. Atmosphère des lieux de travail - Échantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et vapeurs- Prescriptions et méthodes d'essai.