Développement d'un système de prélèvement de poussières pour la mise en place d'un outil alternatif de caractérisation de l'exposition humaine aux polluants organiques et aux métaux à la place du biomonitoring

Alexandre Sonnette

▶ **To cite this version:**

Alexandre Sonnette. Développement d'un système de prélèvement de poussières pour la mise en place d'un outil alternatif de caractérisation de l'exposition humaine aux polluants organiques et aux métaux à la place du biomonitoring. Chimie analytique. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF072 . tel-01730526

HAL Id: tel-01730526
https://theses.hal.science/tel-01730526

Submitted on 15 Sep 2021

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

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

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES ED 222

Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé (ICPEES) UMR 7515

THÈSE présentée par :

Alexandre SONNETTE

soutenue le : **27 Novembre 2017**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie analytique, chimie de l'environnement

Développement d'un système de prélèvement de poussières pour la mise en place d'un outil alternatif de caractérisation de l'exposition humaine aux polluants organiques et aux métaux à la place du biomonitoring

THÈSE dirigée par :

M. MILLET Maurice	Professeur, Université de Strasbourg
M. CODDEVILLE Patrice	Professeur, IMT Lille Douai

RAPPORTEURS :

Mme. DESAUZIERS Valérie	Professeur, Ecole des Mines d'Alès
Mme. CHARLIER Corinne	Professeur, CHU de Liège (Belgique)

AUTRES MEMBRES DU JURY :

M. ALLEMAN Laurent	Docteur, IMT Lille Douai
M. DE BLAY Frédéric	Professeur, CHU Strasbourg
Mme. MANDIN Corinne	Docteur, Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier M. Maurice Millet, mon directeur de thèse, pour son aide, sa confiance et son ouverture d'esprit aux idées d'autrui. Merci de m'avoir donné les moyens de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions, et de m'avoir aidé à surmonter toutes les difficultés qui se sont présentées. J'aimerais également remercier M. Laurent Alleman et M. Patrice Coddeville, mon encadrant et mon co-directeur de thèse, pour leurs conseils avisés et leur présence constante, même à distance. C'est rassurant de se savoir soutenu.

Merci à Mme Valérie Desauziers et Mme Corinne Charlier d'avoir accepté la charge de rapporteur. J'espère avoir su rendre ce manuscrit agréable à lire. Merci également à M Frédéric De Blay et Mme Corinne Mandin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué à ce travail : l'ASPA et l'APPA, en les personnes de Mme Nathalie Leclerc, Mme Agnès Bertrand, Mme Christelle Schneider et Mme Martine Ott, pour leur implication dans la mise en place de la campagne de mesure, Mme Armelle Charrie et M. Ruben Ocampo, qui ont fait partie de mon comité de suivi de thèse, pour leur aide, leurs conseils et leur bienveillance, et enfin, toutes les personnes volontaires chez qui ont pris place les mesures, pour m'avoir consacré un peu de leur temps chaque mois pendant un an.

Il serait ingrat de ne pas remercier également M. Michel Wolf, qui d'un plan griffonné sur un papier et d'un bloc de métal a tiré un prototype de tête de prélèvement. Merci de nous avoir fabriqué ce qu'il nous fallait, et d'avoir su réparer l'irréparable.

Je remercie également toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces années de thèse : Marine, Aurore, Grace et Mathilde, mes collègues doctorantes (et désormais docteures), pour leur soutien sans faille et les soirées crêpes, Olivier pour sa relecture, ses conseils et son soutien, Benoît, encrasseur de source ESI professionnel et brasseur à ses heures perdues, pour son humour et sa bière maison, ainsi que tous les stagiaires qui se sont succédés au laboratoire et qui ont fait de leur mieux pour faire avancer les choses, et particulièrement à Sylvana et Anthony, pour leur aide sur l'exploration des limites de la méthode, Olivier pour sa réorganisation salutaire des bibliothèques de standards et ses discussions intéressantes, Cyprien pour son aide précieuse dans la fabrication des abris de prélèvement et ses bonnes idées, Cédric pour son humour et sa générosité, et Svetlana, toujours avide d'apprendre, qui deviendra bientôt, j'en suis sûr, la référence en bricolage du laboratoire.

Un grand merci également à celle qui me fait la joie de partager ma vie : ma compagne, Charlotte, pour son aide précieuse sur le traitement statistique des résultats, ses innombrables suggestions et corrections, son soutien de tous les instants, et pour m'éviter d'avoir à stresser en stressant pour deux. Merci à Daniel, pour son aide sur l'utilisation du logiciel R, et à Gabriel dit « Tiplouf » pour son soutien, ses expressions pittoresques « pas piquées des hannetons » et son humour dévastateur toujours politiquement correct.

Enfin, j'aimerais remercier mes grands-parents pour toutes ces années durant lesquelles ils m'ont élevé comme leur fils. Pour m'avoir enseigné la rigueur dans le travail, le bon sens, la curiosité de toute chose, et pour m'avoir donné les moyens de satisfaire celle-ci. Merci d'être là.

Sommaire

Liste des figures 8
Liste des tableaux 10
Liste des abréviations 11

INTRODUCTION 13
Contexte et objectifs de la thèse 15
Références 17

Chapitre I : Etat de l'art 20
I. Polluants de l'air intérieur 20
I.1. Pesticides 21
I.2. Phtalates 21
I.3. Polychlorobiphényles (PCB) 23
I.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) 24
I.5. Alkylphénols 26
I.6. Polybromodiphénylethers (PBDE) 27
I.7. Éléments métalliques 29
II. Evaluation de l'exposition humaine 29
II.1. Voies d'exposition 29
II.2. Méthodes de prélèvement de la poussière et de l'air 30
II.2.1. Prélèvement passif 31
Poussière 31
Air 31
II.2.2. Prélèvement actif 31
Poussière 31
Air 32
II.2.3. Prélèvement actif de la poussière par essuyage 32
II.3. Méthodes de prétraitement, stockage et extraction des échantillons 33
II.3.1. Prétraitement 33
II.3.2. Stockage 34
II.3.3. Extraction 34
II.4. Méthodes d'analyse 37

II.4.1. Analyse organique 37
II.4.2. Analyse élémentaire 38
II.5. Biomonitoring 39
II.5.1. Sang 40
II.5.2. Urine 41
II.5.3. Salive 43
II.5.4. Cheveux 43
II.5.5. Autres matrices biologiques 45
II.6. Bioaccessibilité 46
II.6.1. Bioaccessibilité digestive 46
II.6.2. Autres simulations biologiques 50
III. Conclusion 51
Références 51

Chapitre II : Mise en place des outils de prélèvement, choix des analytes et recrutement des volontaires 61
I. Planification des campagnes 61
II. Sélection des composés d'intérêt 62
III. Elaboration des questionnaires sur l'habitat et les habitudes de vie 63
IV. Réalisation des prélèvements 64
IV.1. Matériel de prélèvement 64
Poussière 65
Air 66
Salive et cheveux 67
IV.2. Protocole de prélèvement 67
Poussière 67
Air 68
Salive et cheveux 68
V. Logements retenus 69
VI. Conclusion 73
Références 73

Chapitre III : Matériel et méthodes employés pour l'extraction et l'analyse des échantillons – Essais de bioaccessibilité 75
I. Matériel et méthode employés pour l'extraction 75
I.1. Matériel employé pour l'extraction des échantillons 75
Poussière 75
Cheveux 76
I.2. Méthodes employées pour l'extraction des échantillons 76
Poussière 76
Cheveux 77
II. Matériel et méthodes employés pour l'analyse 78
II.1. Matériel employé pour l'analyse des échantillons 78
II.1.1. ATD 79
II.1.2. SPME 80
II.1.3. Chaine analytique GC-MSMS 81
II.2. Méthodes employées pour l'analyse des échantillons 81
II.2.1. ATD : Analyse des matrices poussière, air et cheveux 82
Poussière 82
Air 83
Cheveux 83
Analyse par thermodésorption 84
II.2.2. SPME : Analyse des échantillons de salive et de bioaccessibilité 85
Salive et échantillons de bioaccessibilité 85
Analyse par fibre SPME 85
II.2.3. Analyse GC-MSMS 86
II.2.4. Limites de détection et de quantification 88
III. Simulation des processus biologiques : essais de bioaccessibilité 89
Réalisation des essais de bioaccessibilité 89
IV. Conclusion 92
Références 93

Chapitre IV : Résultats et traitements statistiques des données 94
I. Résultats obtenus pour les essais de bioaccessibilité 94
II. Nettoyage de la base de données 95
III. Grandes tendances et variations temporelles 96

HAP 97
PCB 99
Phtalates 100
Pesticides 101
IV. Analyse en composantes principales (ACP) 102
V. Corrélations 107
HAP 108
PCB 112
Phtalates 115
Pesticides 121
Éléments métalliques 130
VI. Conclusion 131
Références 131

Conclusion et perspectives 133
Annexes 135

Liste des figures

Figure I-1 : Quelques exemples de phtalates (Rudel 2001) 22
Figure I-2 : Structure générale des PCB (Vorhees 2001) 24
Figure I-3 : Quelques HAP et un Nitro-HAP (Rudel 2001) 25
Figure I-4 : Quelques alkylphénols (Rudel 2001) 26
Figure I-5 : Quelques PBDE (Abdallah et al. 2015) 28
Figure I-6 : Différents modes d'exposition 30
Figure I-7 : Fenêtres de détection pour les différentes matrices biologiques, d'après Schummer 2010 40
Figure I-8 : Vue en coupe d'un cheveu et de l'épiderme 44
Figure I-9 : Illustration des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité (d'après Denys et al. 2009) 46
Figure I-10 : Représentation du système digestif humain (Dean et Ma 2007) 48
Figure I-11 : Procédure générale d'un essai de bioaccessibilité gastro-intestinale 49
Figure I-12 : Proposition d'un protocole d'essai de bioaccessibilité par Collins et al. (2015) 50
Figure II-1 : Mousse SiC (à gauche) et grossissement de la surface (à droite) 65
Figure II-2 : Tête de prélèvement pour aspirateur, modélisation (gauche) et prototype (droite) 66
Figure II-3 : Vue schématique (à gauche) et photographie (à droite) d'un abri pour capteurs passifs 67
Figure II-4 : Prise de masse de l'adsorbant en fonction du revêtement de sol 68
Figure II-5 : Répartition géographique des sites proposés. Le point central (en rouge) représente le laboratoire 69
Figure III-1 : Dispositif d'extraction accélérée par solvant (ASE) (à gauche) et cellule d'extraction (à droite) 75
Figure III-2 : Appareillage de thermodésorption (ATD) (à gauche) et tube de thermodésorption et capteur Tenax (à droite) 79
Figure III-3 : Fibre SPME de type PDMS 80
Figure III-4 : Appareillage analytique GC-MSMS 81
Figure III-5 : Réaction de dérivation par le MtBSTFA 82
Figure III-6 : Exemple de résultat d'analyse d'une poussière réelle 83
Figure III-7 : Résultat d'analyse de l'extrait de cheveux 84
Figure III-8 : Schématisation des étapes de thermodésorption 84
Figure III-9 : Rampe de température du chromatographe 86
Figure III-10 : Exemple de chromatogramme obtenu avec l'ATD : point de gamme d'étalonnage à 100 ng 87
Figure III-11 : Exemples de courbes de calibration pour la Trifluraline (à gauche) et le Fluorène (à droite) 87
Figure III-12 : Tractus gastro-intestinal 89
Figure III-13 : Dispositif d'essai de bioaccessibilité 90
Figure IV-1 : Comparaison des fluides biologiques synthétiques (à gauche) et de l'eau (à droite) 94
Figure IV-2 : Evolution de deux HAP et deux phtalates dans l'eau au cours du temps . 95

Figure IV-3 : Evolution des concentrations en Fluorène et Benzo(k)fluoranthène dans l'air de la chambre (AC) et l'air du salon (AS) 97
Figure IV-4 : Evolution des concentrations de HAP dans l'air de la chambre (AC) et l'air du salon (AS) au cours du temps 97
Figure IV-5 : Variations temporelles moyennes des HAP dans l'air du salon et dans la poussière 98
Figure IV-6 : Variations temporelles moyennes des HAP dans l'air et dans les cheveux 99
Figure IV-7 : Variations temporelles moyennes des PCB dans l'air du salon et dans la poussière 99
Figure IV-8 : Variations temporelles moyennes des PCB dans l'air (chambre + salon) et dans les cheveux 100
Figure IV-9 : Variations temporelles moyennes des Phtalates dans l'air du salon et dans la poussière 100
Figure IV-10 : Variations temporelles moyennes des Phtalates dans la poussière et dans les cheveux 101
Figure IV-11 : Variations temporelles de l'Alléthrine dans l'air de la chambre (AC), du salon (AS) et dans la poussière (P) 102
Figure IV-12 : Représentation des variables de l'ACP pour les composés organiques 104
Figure IV-13 : Représentation des individus de l'ACP pour les composés organiques 105
Figure IV-14 : Répartition des variables de l'ACP pour les éléments métalliques et les HAP 106
Figure IV-15 : Corrélogramme obtenu pour les HAP 108
Figure IV-16 : Corrélations inter-matrices pour l'Acenaphtène 110
Figure IV-17 : Corrélations inter-matrices pour l'Anthracène 111
Figure IV-18 : Corrélogramme obtenu pour les PCB 112
Figure IV-19 : Corrélations inter-matrices pour le PCB 149 114
Figure IV-20 : Corrélogramme obtenu pour les Phtalates 115
Figure IV-21 : Mise en évidence de l'effet de la volatilité des phtalates sur les corrélations air/poussière 116
Figure IV-22 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DBP 118
Figure IV-23 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DPP 119
Figure IV-24 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DiBP 120
Figure IV-25 : Corrélogramme obtenu pour les pesticides 121
Figure IV-26 : Corrélations inter-matrices pour l'Alléthrine 123
Figure IV-27 : Corrélations entre Alléthrine et Anthracène dans l'air 125
Figure IV-28 : Corrélations inter-matrices pour la Perméthrine 127
Figure IV-29 : Corrélations inter-matrices pour le β-Endosulfane 129
Figure IV-30 : Corrélogramme obtenu pour les éléments métalliques 130

Liste des tableaux

Tableau i-1 : Quelques valeurs de concentrations de polluants dans les poussières et dans l'air intérieur 16
Tableau I-1 : Composés organiques présents en air intérieur, d'après Mercier et al. 2011 20
Tableau I-2 : Solvants d'extraction couramment mis en œuvre sur des espèces organiques..... 35
Tableau I-3: Méthodes d'analyse élémentaire et éléments associés 39
Tableau I-4: Substances et métabolites des familles de polluants trouvés dans la matrice urine d'après Angerer et al. (2007) 42
Tableau II-1 : Composés organiques recherchés..... 63
Tableau III-1 : Taux de recouvrement par famille 77
Tableau III-2 : Extrema des LD et LQ pour les différentes familles de polluants 88
Tableau IV-1 : Classement des 5 composés les plus retrouvés (en quantité) dans l'air, la poussière et les cheveux 102
Tableau IV-2 : Variables qualitatives choisies et leurs niveaux..... 103

Liste des abréviations

AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
APCI	Atmospheric Pressure Chemical ionization
APPA	Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique
APPI	Atmospheric Pressure Photo Ionisation
ASE	Accelerated Solvent Extraction
ASPA	Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Automated Thermo Desorber
BARGE	Bioaccessibility Research Group in Europe
BBP	BenzylButyle Phtalate
BSTFA	N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
COSV	Composé Organique Semi Volatil
COV	Composé Organique Volatil
DBP	Dibutyle Phtalate
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DEHP	Di(2-ethylhexyl) Phtalate
DiBP	Di-isobutylphtalate
DMP	Diméthyle Phtalate
ECD	Electron Capture Detector
EI	Electron Impact
EPA	Environmental Protection Agency
ESI	Electrospray Ionization
FID	Flame Ionization Detector
GC	Gas Chromatography
GFAAS	Graphite Furnace AAS
GPC	Gel Permeation Chromatography
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
ICP-SFMS	Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry
IDHRMS	Isotope Dilution HRMS
INAA	Instrumental Neutron Activation Analysis
ITMS	Ion Trap Mass Spectrometer
LC	Liquid Chomatography
MAE	Microwave Assisted Extraction
MS	Mass Spectrometry
MSMS	Tandem Mass Spectrometry
MSPD	Matrix Solid Phase Dispersion
MTBSTFA	N-méthyle-N-(t-butyldiméthylsilyl)trifluoroacétamide
NCI	Negative Chemical Ionization
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organisation Mondiale de la Santé (voir « WHO »)
OP	Organophosphorés
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur
OSHA	Occupational Safety and Health Administration
PBDE	Polybromodiphénylether
PCB	Polychlorobiphényle

PE	Perturbateur Endocrinien
PFC	Perfluorated Compounds
PIB	Produit Intérieur Brut
PVC	Polychlorure de Vinyle
QI	Quotient Intellectuel
SEC	Steric Exclusion Chromatography
SPE	Solid Phase Extraction
UE	Union Européenne
UV	Ultraviolet
WHO	World Health Organization
XRF	X-Ray Fluorescence

INTRODUCTION

Dans les pays développés, une grande part de la population passe un temps considérable dans des espaces clos. Par ce terme, on désigne le domicile, le lieu de travail (bureaux, usines...), d'enseignement (écoles...), les espaces de loisirs (cinémas, restaurants, piscines, salles de sport...), et les moyens de transport (véhicules personnels ou transports en commun). En moyenne, une personne passe entre 80% et 90% de son temps à l'intérieur (Butte et Heinzow 2002, Rudel et al. 2003, Hwang et al. 2008, Mercier et al. 2011). Ce chiffre peut varier en fonction du mode de vie (rural ou urbain, pays développé ou en voie de développement), ou encore de la saison ou du climat général, mais donne une bonne idée de l'importance de l'exposition à l'atmosphère intérieure (Butte et Heinzow 2002).

La composition de celle-ci est directement reliée aux matériaux de construction employés dans le bâtiment, à l'ameublement ainsi qu'à l'activité exercée dans celui-ci. Elle dépend également d'autres paramètres tels que la composition de l'air extérieur, des systèmes de ventilation ou de renouvellement d'air. L'air intérieur est encore considéré comme étant plus sain que l'air extérieur, à tort, car les polluants de l'air intérieur, dont les effets à long terme sont méconnus, représentent un réel risque sanitaire (Lioy et al. 2002, Blandin 2008a, Hwang et al. 2008).

De plus en plus d'études voient le jour sur la thématique de la qualité de l'air intérieur. En France, l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a présenté en février 2016 les derniers résultats de sa campagne sur les logements performants en énergie (72 logements). Cette campagne visait à mesurer différents paramètres parmi lesquels les aldéhydes (Formaldéhyde par exemple), les COV (BTEX par exemple) ainsi que les oxydes de carbone et d'azote. Les résultats sont comparables à ceux obtenus lors de la grande campagne menée entre 2003 et 2005 sur 567 logements français, mais ne sont pas présentés comme étant statistiquement représentatifs des bâtiments performants en énergie français en raison du faible échantillon considéré. A noter qu'une campagne est en cours depuis juin 2013 et vise à évaluer la qualité de l'air intérieur de plus de 300 immeubles de bureaux.

Une explication de la mauvaise qualité de l'air intérieur est que les polluants de l'air intérieur (confinés dans les bâtiments et donc plus concentrés qu'à l'extérieur) sont moins soumis aux aléas météorologiques du fait de l'absence d'intempéries ou d'autres facteurs de dégradation tels que le rayonnement solaire (dégradation photochimique), ou les composés oxydants que l'on retrouve plus facilement dans les milieux ouverts. Ces polluants sont issus de diverses sources dont une partie provient de l'air extérieur tandis que le reste trouve son origine dans l'environnement intérieur, par exemple dans certains matériaux de construction, d'ameublement et de décoration, dans les équipements électroniques, les activités des occupants ou encore dans les pesticides employés en intérieur.

Ces contaminants peuvent présenter un risque pour la santé humaine, et depuis quelques années, de nombreuses études ont vu le jour dans le but de mieux comprendre

leur impact sur les personnes, particulièrement les plus fragiles comme les enfants et les femmes enceintes (Simcox et al. 1995, Bornehag et al. 2004, Lu et al. 2004, Bradman et Whyatt 2005, Wilson et al. 2007, Minguillón et al. 2012, Hinwood et al. 2014). L'un des vecteurs les plus importants est la poussière domestique. En effet, les propriétés de celle-ci lui permettent d'être facilement remis en suspension dans les lieux de vie (Tran et al. 2014) et d'entrer aisément dans l'organisme, entraînant avec elle divers polluants (Butte et Heinzow 2002). Tout cela a conduit à considérer la poussière comme un vecteur de contamination privilégié (Lioy et al. 2002).

La poussière est définie par le « *Exposure Factors Handbook* » de l'Environmental Protection Agency comme « *un mélange complexe de résidus d'origine biologique (squames d'animaux, spores...), particules issues d'aérosols et terre introduite par les chaussures* » et précise que « *l'abondance de poussière résidentielle va dépendre des rapports entre la sédimentation depuis la phase gaz, la resuspension due aux activités, l'accumulation et l'infiltration directes de la poussière*» (Butte et Heinzow 2002). La poussière peut sédimenter plus ou moins vite en fonction de son diamètre aérodynamique pour se déposer rapidement sur les surfaces, ou rester en suspension dans l'air plus ou moins longtemps dans le cas de particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 100 µm (Weschler et Nazaroff 2008, 2010).

Si les prélèvements d'air intérieur sont normalisés (NF EN ISO 16000), et que différents systèmes d'échantillonnage ont été mis au point, il n'existe pas vraiment, pour le moment, de méthode standardisée pour l'analyse de la poussière, et peu d'informations existent quant au prétraitement et au stockage des échantillons. Cela est dû à la très grande diversité de composés que l'on peut retrouver dans la poussière et notamment à la variabilité des propriétés physicochimiques de ces derniers qui rend leur analyse par une approche multi résidus difficile.

Parmi tous les polluants retrouvées en air intérieur et présentant un risque sanitaire, on citera les composés cancérogènes et les perturbateurs endocriniens, certains composés se retrouvant dans les deux catégories, notamment si on considère les cancers particuliers résultant d'un dérèglement hormonal. Dans la présente étude, nous nous intéresserons plus particulièrement à la seconde famille, celle des perturbateurs endocriniens.

Un perturbateur endocrinien est défini par l'OMS comme étant « *une substance ou mélange exogène altérant une ou plusieurs fonctions du système endocrinien, et ayant pour conséquence un effet néfaste sur les organismes ou leur descendance [...]* » (WHO 2002). Cette définition a été précisée par Kortenkamp et al. (2011) dans un rapport commandité par l'Union Européenne afin de la rendre compatible avec les prises de décisions concernant la régulation de ces substances. Ces précisions concernent surtout les modes d'action, les effets éco-toxicologiques et la nature des organismes.

Du point de vue biologique, les perturbateurs endocriniens imitent l'action des hormones sur les récepteurs des cellules, perturbant ainsi certaines fonctions des

organes, notamment des organes reproducteurs, et peuvent conduire au développement de diabètes ou de maladies cardiovasculaires (WHO 2013).

Ces effets ne se limitent pas uniquement à l'organisme exposé, mais s'étendent également à sa descendance. En effet, l'exposition du fœtus aux perturbateurs endocriniens aura des effets aussi bien immédiats que différés. Outre les malformations des organes reproducteurs, on note également des troubles du développement du cerveau et du système neuroendocrinien, ainsi que l'apparition de cancers dits hormonaux (cancer du sein, de la prostate, des testicules, des ovaires ou de l'endomètre) : tous ces effets sont irréversibles (Kortenkamp et al. 2011).

Peu de données existent à ce jour sur les perturbateurs endocriniens en regard de la grande diversité de ceux-ci. Les connaissances grandissantes sur leurs effets biologiques soulèvent des points importants concernant l'estimation du risque sanitaire qu'ils représentent, notamment l'absence de protocoles normalisés pour l'identification des composés dont les effets de perturbateurs endocriniens sont avérés, et les lacunes dans l'identification des sources et des voies d'exposition (Rudel et Perovich 2009). Une étude récente de l'Institut National de la Santé Et de la Recherche Médicale (INSERM) a pour la première fois mis en évidence « l'effet cocktail » chez l'Homme, démontrant des effets 10 à 1000 fois supérieurs de molécules en mélange plutôt que seules (Gaudriault et al. 2017).

Un rapport publié en 2015 estime les coûts que représentent les effets des perturbateurs endocriniens pour l'union européenne en matière de soins ou de soutien aux familles d'une part, pour les personnes souffrant de diverses formes d'autisme, de diabète, d'obésité ou d'infertilité, et d'autre part les pertes engendrées par une baisse du quotient intellectuel (QI), impliquant une baisse de productivité et un retard dans l'innovation. Le chiffre avancé est de 157 milliards d'euros annuels, soit 1,23% du PIB de l'Europe, ce chiffre étant la médiane d'un intervalle probable de coût, et « largement sous-estimé », selon les auteurs, en raison du manque de données (Bellanger et al. 2015).

Contexte et objectifs de la thèse

Depuis la première mention des perturbateurs endocriniens dans les années 1990, de nombreuses études ont été menées, qui démontrent leurs effets néfastes sur l'être humain et les écosystèmes. L'utilisation de substances perturbatrices du système endocrinien, très répandue dans de nombreux domaines (plastifiants, produits d'entretien, agriculture…), les rend inévitables et il ne convient plus de se demander si l'on y est exposé, mais bien à quelle dose on y est exposé.

Cependant, malgré les risques sanitaires qu'ils représentent, les perturbateurs endocriniens présentent également un intérêt économique majeur, et les législations les concernant peinent à voir le jour. Depuis le constat par l'union européenne de la faiblesse des outils réglementaires au début des années 2000, de nombreuses études ont été commanditées par les gouvernements européens et quelques timides avancées

réglementaires ont vu le jour (phtalates, bisphénol A). Le 1er Juin 2015 a démarré une étude d'impact des critères d'identification des perturbateurs endocriniens, repoussant pour la seconde fois la date d'une décision de l'UE sur ces composés difficilement identifiables, et dont la définition légale peine à voir le jour.

Quoi qu'il en soit, la France a adopté en 2014 une stratégie nationale sur les perturbateurs endocriniens qui s'articule autour de quatre grands axes qui sont le soutien de la recherche (nouveaux substituts, évaluation des effets…), l'expertise des substances potentiellement PE (sur la base de 8 substances étudiées par an), le soutien de l'UE dans la mise en place d'une réglementation et l'information du public sur ces composés.

Il apparait donc essentiel pour les années à venir de pouvoir disposer de moyens fiables et simples pour mesurer l'exposition des personnes aux PE, et de données robustes sur leur toxicité, afin d'évaluer les risques sanitaires qui leurs sont associés. L'exposition peut être évaluée au moyen du biomonitoring, qui consiste à analyser des matrices biologiques, telles que le sang ou les urines par exemple, ou elle peut être évaluée au moyen d'analyses environnementales, sur l'air ou la poussière par exemple. Le Tableau i-1 présente les teneurs moyennes dans la poussière et dans l'air de logements français de certains composés organiques très répandus.

Tableau i-1 : Quelques valeurs de concentrations de polluants dans les poussières et dans l'air intérieur

Famille	Composé	Teneur moyenne dans la poussière (µg/g)	Teneur moyenne dans l'air (ng/m^3)
HAP	Benzo(a)pyrène	0,1[a] / 0,17[b]	0,14[a]
	Fluoranthène	0,12[b] / 0,35[c]	-
	Phénanthrène	0,28[b] / 0,36[c]	7,2[b]
	Pyrène	0,16[b] / 0,34[c]	-
Phtalate	BBP	8,5[b] / 25,8[c]	<1,3[b]
	DBP	11,9[b] / 10,5[c]	82,9[b]
	DEHP	337[a] / 289[b] / 441[c]	46,2[a] / <10[b]
	DEP	2,8[b] / 10,6[c]	157[b]
	DiBP	17,0[a] / 18,5[b] / 111[c]	0,86[a] / 326[b]
	DMP	0,2[b] / 0,3[c]	0,20[b]
Pesticide	Cyperméthrine	0,18[b] / 0,68[c]	-
	Lindane	0,08[b] / 0,56[c]	1,2[b]
	Perméthrine	2,6[a] / 0,55[b] / 4,88[c]	0,056[a]
Phénol	Bisphénol A	4,2[a] / 4,7[b]	<1,0[a]

a : OQAI, Bulletin n°9, 2015
b : Blanchard et al. 2014
c : Mercier et al. 2014

Le biomonitoring présente l'avantage de donner une image réaliste de la contamination d'une personne. Cependant, une surveillance à grande échelle ne pourra pas passer par un biomonitoring systématique en raison des difficultés que cela représente (coût, autorisations…), et il convient de trouver un moyen robuste d'évaluer l'exposition des personnes simplement et rapidement. A ce titre, les prélèvements

environnementaux sont intéressants, mais conduisent souvent à une surestimation du risque car ils donnent une concentration totale de polluants alors qu'une personne n'est exposée qu'à une fraction de ceux-ci, plus ou moins grande suivant le temps ou la voie d'exposition.

En vue d'une évaluation réaliste des risques, il est nécessaire de développer des méthodes de prélèvements environnementaux permettant d'obtenir des échantillons les plus représentatifs de la contamination d'une part, et d'autre part, d'établir des corrélations entre les quantités de polluants globalement présentes dans l'environnement immédiat d'une personne et l'exposition réelle de cette dernière.

Cette étude consiste à développer (1) une méthode de prélèvement et le matériel qui lui est associé répondant à un cahier des charges compatible avec les contraintes de terrain et les spécificités physico-chimiques des polluants recherchés, et (2), à développer une méthode d'analyse de ces composés dans plusieurs matrices (biologiques et environnementales) dans le but d'identifier les corrélations qui peuvent exister entre celles-ci, et (3) à mettre en œuvre ces méthodes de prélèvement et d'analyse au cours d'une campagne exploratoire menée sur un petit nombre de logements volontaires.

Références

Bellanger, M., Demeneix, B., Grandjean, P., Zoeller, R.T., Trasande, L., **2015**. Neurobehavioral Deficits, Diseases, and Associated Costs of Exposure to Endocrine-Disrupting Chemicals in the European Union. The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism 100, 1256–1266.

Blanchard, O., Glorennec, P., Mercier, F., Bonvallot, N., Chevrier, C., Ramalho, O., Mandin, C., Bot, B.L., **2014**. Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings. Environmental Science & Technology 48, 3959–3969.

Blandin, M.C., **2008a**. Risques chimiques au quotidien, éthers de glycol et polluants de l'air intérieur. Quelle expertise pour notre santé ? (Les risques et dangers pour la santé humaine de substances chimiques d'usage courant : éthers de glycol et polluants de l'air intérieur. Évaluation de l'expertise publique et des choix opérés.). Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques.

Bornehag, C.-G., Sundell, J., Weschler, C.J., Sigsgaard, T., Lundgren, B., Hasselgren, M., Hägerhed-Engman, L., **2004**. The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case-Control Study. Environmental Health Perspectives 112, 1393–1397.

Bradman, A., Whyatt, R.M., **2005**. Characterizing Exposures to Nonpersistent Pesticides during Pregnancy and Early Childhood in the National Children's

Study: A Review of Monitoring and Measurement Methodologies. Environmental Health Perspectives 113, 1092–1099.

Butte, W., Heinzow, B., **2002**. Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contamination. Environ Contam Toxicol 1–46.

Gaudriault, P., Mazaud-Guittot, S., Lavoué, V., Coiffec, I., Lesné, L., Dejucq-Rainsford, N., Scholze, M., Kortenkamp, A., Jégou, B., **2017**. Endocrine Disruption in Human Fetal Testis Explants by Individual and Combined Exposures to Selected Pharmaceuticals, Pesticides, and Environmental Pollutants. Environmental Health Perspectives 125.

Hinwood, A.L., Callan, A.C., Heyworth, J., Rogic, D., de Araujo, J., Crough, R., Mamahit, G., Piro, N., Yates, A., Stevenson, G., Odland, J. ø., **2014**. Polychlorinated biphenyl (PCB) and dioxin concentrations in residential dust of pregnant women. Environ. Sci.: Processes Impacts 16, 2758–2763.

Hwang, H.-M., Park, E.-K., Young, T.M., Hammock, B.D., **2008**. Occurrence of endocrine-disrupting chemicals in indoor dust. Science of The Total Environment 404, 26–35.

Kortenkamp, A., Martin, O., Faust, M., Evans, R., McKinlay, R., Orton, F., Rosivatz, E., **2011**. State of the art assessment of endocrine disrupters. Final Report.[Online] Available at : http://ec.europa.eu/environment/chemicals/endocrine/pdf/sota_edc_final_report.pdf, V3.

Lioy, P.J., Freeman, N.C., Millette, J.R., **2002**. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. Environmental Health Perspectives 110, 969–983.

Lu, C., Kedan, G., Fisker-Andersen, J., Kissel, J.C., Fenske, R.A., **2004**. Multipathway organophosphorus pesticide exposures of preschool children living in agricultural and nonagricultural communities. Environmental Research 96, 283–289.

Mercier, F., Glorennec, P., Thomas, O., Bot, B.L., **2011**. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. Environmental Science & Technology 45, 6716–6727.

Mercier, F., Gilles, E., Saramito, G., Glorennec, P., Le Bot, B., **2014**. A multi-residue method for the simultaneous analysis in indoor dust of several classes of semi-volatile organic compounds by pressurized liquid extraction and gas chromatography/tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1336, 101–111.

Minguillón, M.C., Schembari, A., Triguero-Mas, M., de Nazelle, A., Dadvand, P., Figueras, F., Salvado, J.A., Grimalt, J.O., Nieuwenhuijsen, M., Querol, X., **2012**. Source apportionment of indoor, outdoor and personal PM2.5 exposure of pregnant women in Barcelona, Spain. Atmospheric Environment 59, 426–436.

Norme NF EN ISO 16000, **2006**. "Air Interieur"

Observatoire de la Qualité de l'Air Interieur (OQAI), **2015**. Premier état de la contamination des logements français en composés organiques semi-volatils : pesticides, phtalates, retardateurs de flamme, etc. Bulletin de l'OQAI n°9

Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., **2003**. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. Environmental Science & Technology 37, 4543–4553.

Rudel, R.A., Perovich, L.J., **2009**. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. Atmospheric Environment 43, 170–181.

Simcox, N.J., Fenske, R.A., Wolz, S.A., Lee, I.-C., Kalman, D.A., **1995**. Pesticides in household dust and soil: exposure pathways for children of agricultural families. Environmental Health Perspectives 103, 1126–1134.

Tran, D.T., Alleman, L.Y, Coddeville, P. Galloo, J.C., **2014** Indoor–outdoor behaviour and sources of size-resolved airborne particles in French classrooms, Building and Environment, 81, 183–191.

Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., **2008**. Semivolatile organic compounds in indoor environments. Atmospheric Environment 42, 9018–9040.

Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., **2010**. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. Atmospheric Environment 44, 3609–3620.

WHO, **2002**. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors: an assessment prepared by an expert group on behalf of the World Health Organization, the International Labour Organisation, and the United Nations Environment Programme. World Health Organization.

WHO, **2013**. State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals-2012 : An assessment of the state of the science of endocrine disruptors prepared by a group of experts for the United Nations Environment Programme and World Health Organization.

Wilson, N.K., Chuang, J.C., Morgan, M.K., Lordo, R.A., Sheldon, L.S., **2007**. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. Environmental Research 103, 9–20.

Chapitre I : Etat de l'art

I. Polluants de l'air intérieur

Il existe de nombreux composés chimiques susceptibles de se retrouver dans l'air intérieur. Le Tableau I-1 présente une liste non exhaustive des composés organiques les plus généralement retrouvés dans l'atmosphère intérieure.

Tableau I-1 : Composés organiques présents en air intérieur, d'après Mercier et al. 2011

Famille de composés	Utilisations / Particularités	Sources courantes
Alkylphénols	Tensioactifs non-ioniques	Détergents, produits d'entretien
Dioxines, furanes	Sous-produits de combustion, de production de PCB	Air extérieur en milieu industriel, fumée de cigarette
Phénols chlorés	Pesticides, production de teintures, désinfectants, conservateurs	Papier, carton, textiles, cuir
Muscs	Parfumerie	Produits cosmétiques ou d'entretien, produits odorants
Esters organophosphorés (OP)	Agents anti moussant, plastifiants, stabilisants, retardateurs de flammes, fluides de procédés, cires, peintures, colles, fongicides.	Polymères, lubrifiants et fluides hydrauliques, textiles, mousse polyuréthane, appareils et gaines électriques
Parabènes et Triclosan	Pesticides et biocides, conservateurs	Produits cosmétiques ou d'entretien, textiles et vêtements, jouets, plastiques (dont alimentaires)
Composés fluorés (PFC)	Imperméabilisants, mousse d'extincteur, apprêts, pesticides, détergents...	Tapis, revêtements, textiles, cuir, produits d'emballage, papier...
Pesticides	Agriculture, Insecticides d'intérieur	Air extérieur (surtout en milieu rural), air intérieur
Phénols	Plastifiants, stabilisants, antioxydants, synthèse organique	Air extérieur, résines époxy, polycarbonates
Diphényle éthers polyhalogénés (PBDE)	Retardateurs de flamme	Mousse d'ameublement (coussins, matelas...), plastiques, textiles, polymères issus du styrène
Biphényles polychlorés (PCB)	Fluides caloporteurs, stabilisants PVC, isolation électrique, additifs	Vieux transformateurs, condensateurs, appareils électroniques, mousse d'ameublement, adhésifs, peintures...
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)	Sous-produits de combustion	Air extérieur (trafic routier...), Air intérieur (cigarette...), combustions en général

Outre ces composés organiques, il est également possible de retrouver en air intérieur de nombreux éléments, dont une grande part d'éléments métalliques, susceptibles de présenter un risque pour la santé (Turner 2011, Kurt-Karakus 2012). Il est ainsi possible de retrouver du plomb dans certaines peintures anciennes, des éléments tels que potassium ou calcium près d'une zone de combustion de biomasse, mais également des éléments métalliques issus du trafic routier, que ce soit par combustion du carburant ou de l'huile (Fe, Co, Ti, Mn...) ou par abrasion des pièces du véhicule (Ba, Sb, Cu, Zn...). L'industrie, par exemple la métallurgie, est également une source d'éléments métalliques (Fe, Mn, Cd, Cr, Ni...) (Saffari et al. 2013).

I.1. Pesticides

Les pesticides constituent une famille de composés chimiques incluant entre autres insecticides, herbicides, fongicides et larvicides. Ceux-ci peuvent être de natures différentes ; inorganiques, organométalliques ou organiques. Parmi ces derniers, on trouve des composés organiques qui seront catégorisés comme volatils, semi-volatils ou non-volatils en fonction de leur pression de vapeur (Lewis 2001). Typiquement, les pesticides semi volatils se retrouvent à la fois en phases gazeuse et particulaire tandis que les pesticides non volatils ont tendance à se retrouver uniquement dans la poussière (Lewis 2001).

Les grandes familles de pesticides sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthroïdes. Ils sont le plus souvent employés pour traiter les animaux, pour l'agriculture et l'horticulture, et dans le traitement de certains textiles ou matériaux de construction (Lewis 2001). Ils sont également très répandus dans la grande distribution, pour un usage privé. Leur utilisation connait généralement un pic aux moments les plus chauds de l'année, ce qui favorise leur volatilisation (Lewis 2001)

De nos jours, les pesticides employés (par exemple pyréthroïdes) sont moins persistants que ceux qu'ils remplacent (par exemple les organochlorés) et que l'on trouve encore dans l'environnement après l'interdiction de leur utilisation, survenue parfois plusieurs décennies auparavant (Lewis 2001). Notons l'exemple du DDT (DichloroDiphénylTrichloroéthane), insecticide bien connu, interdit en France en 1971 et qui persiste malgré tout dans l'environnement de nos jours. Néanmoins, le milieu intérieur n'étant pas soumis aux mêmes facteurs environnementaux que l'extérieur, on observe pour celui-ci une accumulation des pesticides dans la poussière et sur les surfaces, qui deviennent alors une importante voie d'exposition (Butte et Heinzow 2002, Lewis 2001).

Malgré les connaissances importantes que l'on possède sur la toxicité des pesticides par rapport à d'autres produits chimiques (particulièrement pour les pesticides récemment commercialisés, qui nécessitent des études toxicologiques pour être mis sur le marché), il est impossible d'établir une liste générique d'effets possibles sur la santé. En effet, les pesticides regroupent un grand nombre de composés actifs différents, parfois en mélange induisant des réactions physiologiques différentes (Rudel et Perovich 2009).

Si le statut de perturbateurs endocriniens des organochlorés est démontré (Soto et al. 1994) ainsi que leur capacité à favoriser le cancer du sein (Brody et al. 2007, Cohn et al. 2007), certains doutes subsistent sur d'autres pesticides, y compris parmi les nouveaux types de composés (par exemple pyréthroïdes), qui devront être étudiés afin de combler les lacunes dans la connaissance que nous en avons (Colborn 2006).

I.2. Phtalates

Employés à plus de 90% en tant que plastifiants, et notamment dans le polychlorure de vinyle (PVC) (Fromme et al. 2004), les phtalates représentent 10 à 60% en masse des plastiques produits, améliorant leur souplesse et leur transparence

(Rakkestad et al. 2007). Outre les matières plastiques, ces composés sont également employés en électronique (condensateurs), en tant qu'émulsifiants dans les produits cosmétiques, et en tant que charge ou additifs dans les colles, les peintures ou certains revêtements (Fromme et al. 2004). Quelques exemples de phtalates sont donnés en Figure I-1.

Lors de la fabrication de plastique, les phtalates sont mélangés avec le polymère, mais il n'existe aucune liaison covalente entre eux. Les phtalates peuvent donc être facilement relargués dans l'environnement (Fromme et al. 2004, Heudorf et al. 2007, Rakkestad et al. 2007), ce processus s'accélérant de plus en plus avec le vieillissement du plastique (Rakkestad et al. 2007).

Les phtalates peuvent être assez facilement photo- et bio-dégradés, et cette fragilité explique leur durée de vie assez courte (de quelques heures à deux semaines) dans l'environnement extérieur (Xie et al. 2007).

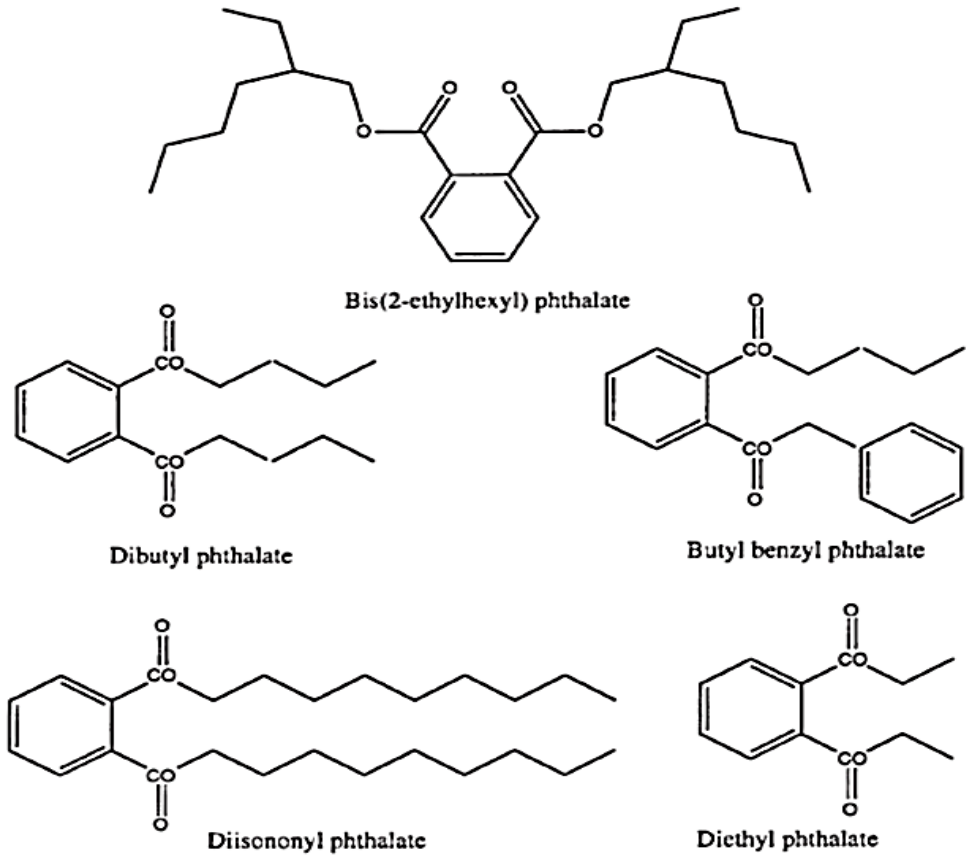


Figure I-1 : Quelques exemples de phtalates (Rudel 2001)

Cependant en environnement intérieur, les phtalates sont mieux préservés, et la multitude de leurs sources d'émission fait que les concentrations en phtalates y sont bien souvent plus importantes qu'en extérieur (Rakkestad et al. 2007, Rudel et al. 2003). Les phtalates les plus volatils, comme par exemple le DiEthylPhtalate (DEP),

DiMethylPhtalate (DMP), ou DiButylPhtalate (DBP) se retrouvent facilement dans l'air, tandis que les phtalates les moins volatils tels que le Di(2-EthylHexyl)Phtalate (DEHP) seront plutôt trouvés dans la poussière (Heudorf et al. 2007, Rudel et al. 2003).

Il est assez complexe de relier les concentrations en phtalates à un objet ou une activité en particulier en raison des très nombreuses sources possibles (Fromme et al. 2004). Ainsi, un revêtement de sol plastifié de type PVC a été associé avec de hautes concentrations en DEHP et BBP dans la poussière, et est susceptible d'exercer une influence sur les teneurs dans l'air (Bornehag et al. 2004).

Du fait de leur ubiquité, les phtalates sont des composés auxquels les populations sont très exposées. Comme mentionné plus haut, ceux-ci sont présents dans différents domaines, et notamment dans les emballages en contact avec la nourriture, les produits d'hygiène, le matériel médical, certains produits pharmaceutiques et bien sûr, dans les jouets et la poussière si l'on s'intéresse particulièrement à l'exposition des enfants (Fromme et al. 2004, Heudorf et al. 2007, Rudel et Perovich 2009).

Ainsi, les métabolites des phtalates ont été retrouvés dans tous les échantillons d'urine analysés par Angerer et al. (2007). La voie d'exposition privilégiée est l'ingestion, surtout pour le DEHP, l'inhalation étant considérée comme une voie d'exposition secondaire (Heudorf et al. 2007).

Les phtalates agissent sur la production d'hormones sexuelles, et notamment masculines, entravant le développement du fœtus de sexe masculin (Rudel et Perovich 2009). Il existe une relation entre la teneur en métabolites de phtalates dans les urines des femmes enceintes et le développement du système reproducteur chez le fœtus mâle (Swan 2008). Un rapport existe également entre la concentration de phtalates dans les poussières de maison et les allergies chez les enfants (Bornehag et al. 2004, Kolarik et al. 2008).

I.3. Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont des composés chlorés (dont chaque atome de chlore peut se substituer en 5 positions sur chaque cycle, impliquant l'existence de 209 PCB : Figure I-2) employés depuis des décennies dans de nombreuses applications en raison de leur faible inflammabilité et pression de vapeur. On les trouve ainsi dans les peintures ou les plastiques où ils ont été employés en tant que plastifiants ou retardateurs de flamme, dans les colles et les adhésifs, dans les lubrifiants, les fluides caloporteurs, mais surtout en tant que diélectrique dans les transformateurs et les condensateurs (Jamshidi et al. 2007, Vorhees 2001).

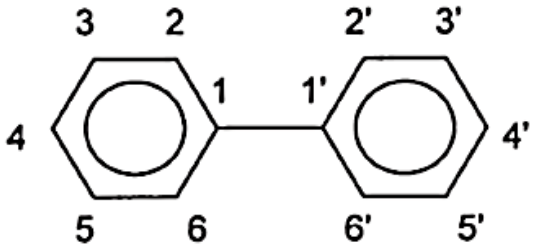


Figure I-2 : Structure générale des PCB (Vorhees 2001)

Ce sont des composés persistants, résistants au même titre que les PBDE (Polybromodiphényle Ethers) aux agents chimiques et environnementaux, et qui se dégradent principalement par déchloration anaérobie en composés plus biodégradables. C'est donc un processus lent, et ces composés se retrouvent dans la nature durant de nombreuses années. En outre, ils sont bioaccumulables, par exemple chez les poissons, et entrent ainsi dans la chaîne alimentaire (Vorhees 2001).

Les concentrations de ces composés sont plus importantes dans l'air intérieur qu'en extérieur, particulièrement en milieu urbain (Jamshidi et al. 2001, Shen et al. 2006). Les teneurs en air intérieur pouvant être de 10 à 10 000 fois plus élevées qu'en extérieur (Rudel et Perovich 2009), il a été suggéré que la pollution de l'air extérieur par les PCB provenait non pas de leur volatilisation du sol (Vorhees 2001) mais de l'aération des intérieurs, hypothèse étayée par l'étude des signatures chirales des PCB (Jamshidi et al. 2007)

L'inhalation est donc une voie importante d'exposition avec l'alimentation. Cependant, la baisse des teneurs en PCB dans la nourriture étant plus rapide que celle de l'air, la voie respiratoire devient de plus en plus prépondérante (Harrad et al. 2006, Vorhees 2001).

Les PCB sont des neurotoxiques associés à des déficits cognitifs chez les enfants exposés à des doses élevées durant la gestation (Arisawa et al. 2005). Ils ont également un effet néfaste sur la thyroïde, conduisant à des troubles au niveau des systèmes immunitaire, reproducteur, nerveux et endocrinien ainsi qu'a des cancers tel que le cancer du sein (Arisawa et al. 2005, Brody et al. 2007).

I.4. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques constituent une famille de composés hydrocarbonés constitués de cycles benzéniques accolés ensemble (Figure I-3). Le plus simple d'entre eux est le naphtalène, qui possède deux cycles. Cela fait de lui le plus léger des HAP et le plus volatil. Viennent ensuite les HAP possédant trois ou quatre cycles benzéniques, tel que l'anthracène par exemple, qui sont plus volatils que ceux en possédant cinq à sept, et qui se retrouvent donc plus facilement dans l'air que ces derniers, plus généralement présents dans la phase particulaire (Rudel 2001).

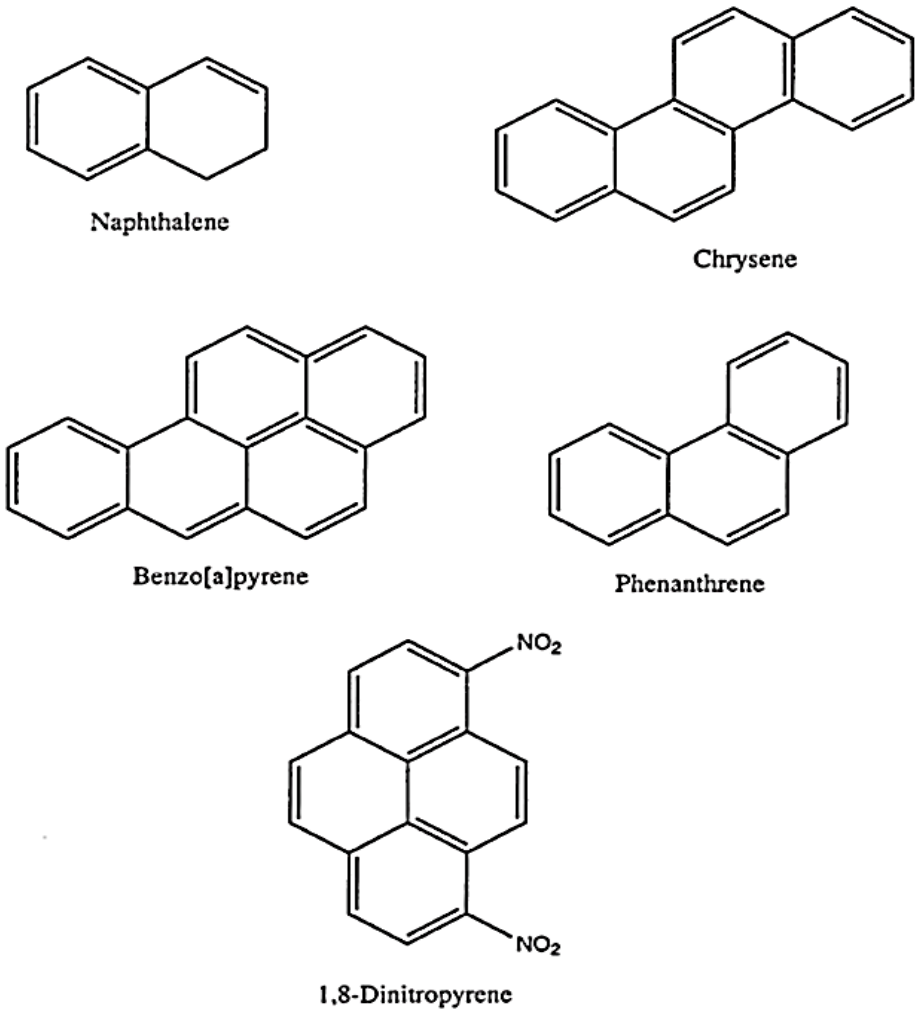


Figure I-3 : Quelques HAP et un Nitro-HAP (Rudel 2001)

Ces composés hydrocarbonés sont issus de la combustion incomplète de matières organiques. Les sources les plus importantes de HAP sont donc les réactions de combustion : chauffage impliquant une combustion (Bois, fioul, charbon…), cuisine, fumée de cigarette sont trois sources majeures en air intérieur (Choi et Spengler 2014, Lewis et al. 1999, Rudel 2001). Pour l'air extérieur, le trafic routier (et particulièrement les moteurs diesel) est la principale source, ce qui implique une concentration supérieure en milieu urbain (Harrad et Laurie 2005, Rudel 2001, Wang D. et al. 2008).

Les HAP sont considérés comme des polluants persistants, pouvant être transportés sur de très longues distances et donc quasiment présents partout (Wang D. et al. 2008). Ils sont sensibles à la photodégradation (Bartkow et al. 2006), peuvent former en s'oxydant ou en se nitrifiant des composés toxiques, et peuvent s'accumuler dans les feuilles et les racines d'organismes végétaux, les concentrations dépendant de plusieurs facteurs tels que le type de plante, le type de contact (air-feuilles ou sol-racines) ou la teneur en HAP de la matrice (air ou sol) (Wang D. et al. 2008).

Outre la capacité connue des HAP à favoriser le stress oxydatif des cellules et par la suite le développement de cancers chez l'adulte, notamment le cancer du sein, ceux-ci présentent aussi la capacité d'altérer le fonctionnement normal du système endocrinien (Rudel 2001). En effet, ils peuvent activer directement certains récepteurs d'œstrogènes, et modifier la production normale d'autres hormones. Des nouveaux nés dont le cordon ombilical contenait de fortes teneurs en HAP se sont révélés être plus chétifs et avec un tour de tête moindre comparé à ceux qui présentaient des teneurs plus faibles ou nulles (Rudel 2001)

I.5. Alkylphénols

Les alkylphénols sont des composés issus de l'alkylation de phénol très répandus dans l'industrie (Figure I-4), et particulièrement les nonylphénols et octylphénols qui sont produits en grandes quantités (Rudel 2001). Ils trouvent de nombreuses applications commerciales parmi lesquelles l'emploi en tant que tensioactifs dans les détergents et autres produits ménagers ou dans les cosmétiques, en tant que plastifiants, ou comme charge dans certains lubrifiants ou pesticides (Rudel 2001).

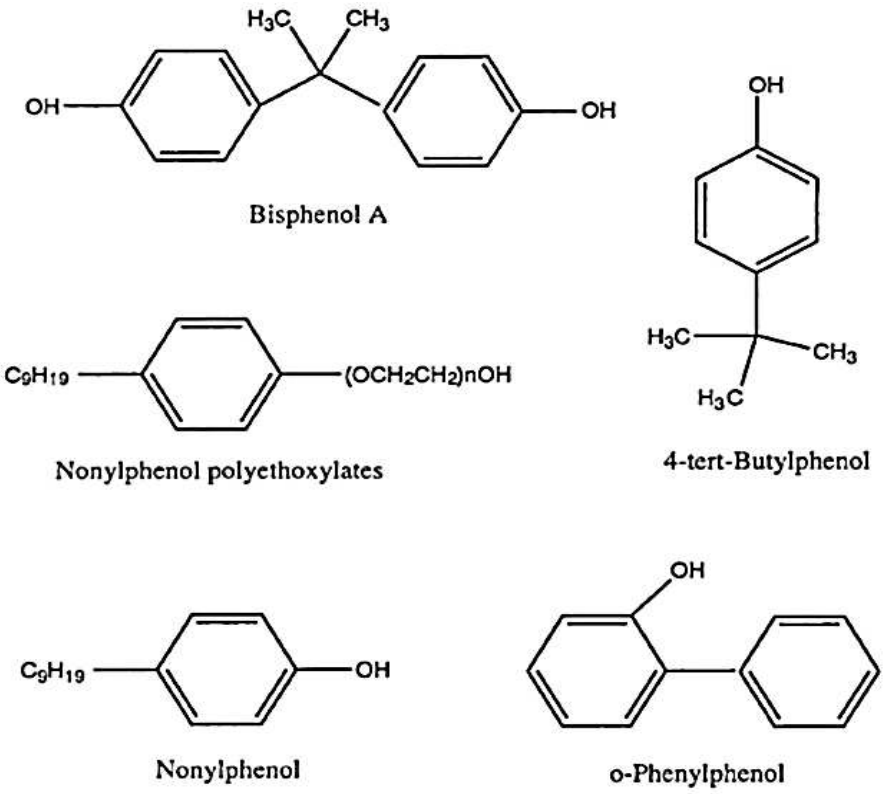


Figure I-4 : Quelques alkylphénols (Rudel 2001)

Ces composés sont particulièrement présents dans les eaux usées (White et al. 1994). Ils sont très peu biodégradables, et leur dégradation mène à la formation de produits très stables (par exemple nonylphénol) qui deviennent des polluants persistants et hydrophobes, conduisant donc à leur accumulation dans l'environnement et à leur

volatilisation dans l'air (Warhurst 1995, White et al. 1994). Ils peuvent cependant être photodégradés (Warhurst 1995).

Les voies d'exposition principales à ces composés en air intérieur ne sont pas clairement définies, particulièrement parce que la voie d'exposition majoritaire pour une catégorie de personnes ne sera pas la même que pour une autre (par exemple nouveaux nés ou adultes). Ainsi pour les nouveaux nés et les enfants, la voie d'exposition principale semble être l'ingestion tandis que l'inhalation est secondaire (Wilson et al. 2007). La voie cutanée est également une voie importante de l'exposition en raison de la présence des alkylphénols dans de nombreux produits cosmétiques (Rudel 2001).

Les études toxicologiques ont révélé que les alkylphénols étaient peu toxiques, exception faite de leur faculté à perturber le système endocrinien en imitant les œstrogènes vis-à-vis des récepteurs d'œstrogènes, provoquant des effets négatifs sur le système reproducteur et sur le développement du fœtus (Rudel 2001).

I.6. Polybromodiphénylethers (PBDE)

Les polybromodiphénylethers (Figure I-5) sont largement employés en tant que retardateurs de flamme dans les plastiques en général, dans divers matériaux de construction, en électricité et en électronique (Kang et al. 2011). Ce sont des composés persistants dans l'environnement et bioaccumulables en raison de leur lipophilie et de leur résistance aux agents chimiques, biologiques et environnementaux (Deng et al. 2007).

Il existe 209 PBDE différents dont la nomenclature est construite en fonction du nombre d'atomes de brome sur les groupements phényle (Deng et al. 2007). Ils sont vendus en mélange sous trois formes : penta-BDE, octa-BDE et deca-BDE, ce dernier étant interdit en Europe et dans certains états des États-Unis pour leurs applications dans les domaines de l'électricité et de l'électronique (Kang et al. 2011). Les penta- et octa-BDE sont également de moins en moins employés, en raison de leur interdiction par certains états ainsi que la volonté de certains producteurs de réduire leur production (Deng et al. 2007, Harrad et al. 2006).

On trouve cependant beaucoup de sources de PBDE parmi des produits commerciaux courants. Le penta-BDE est par exemple très employé dans la production de mousse polyuréthane que l'on retrouve dans l'isolation, les matelas, rembourrages divers, sièges automobiles… tandis que l'octa- et le deca-BDE se trouvent notamment dans les appareils électroniques (ordinateurs, télévisions…), ainsi que dans certains textiles, pour le deca-BDE (Deng et al. 2007, Harrad et al. 2006).

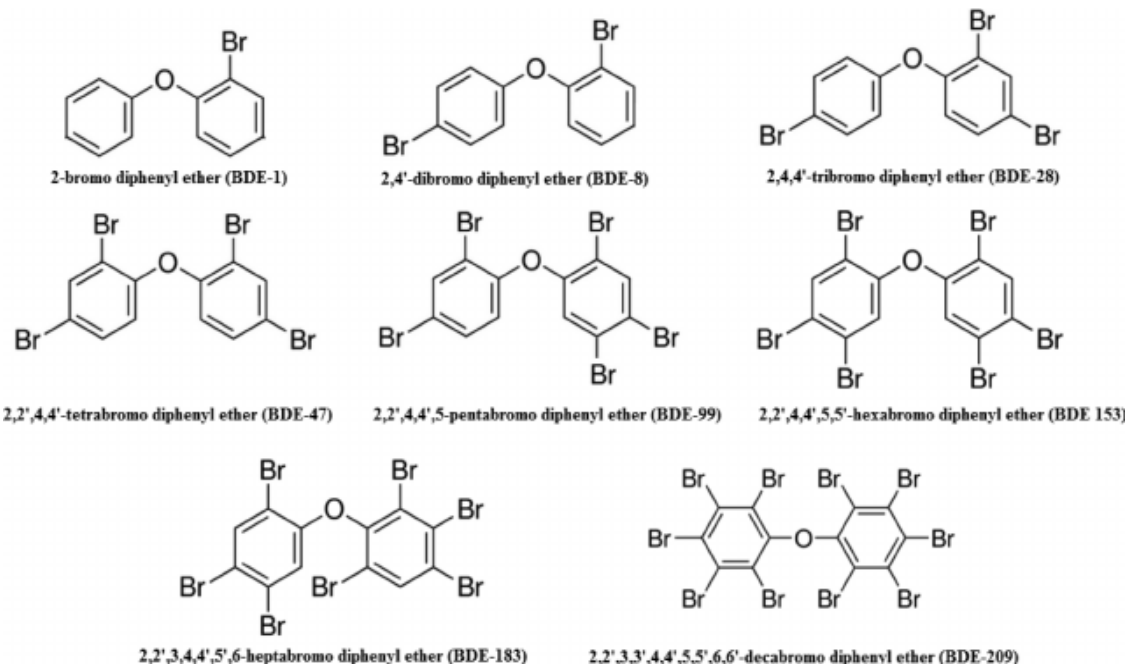


Figure I-5 : Quelques PBDE (Abdallah et al. 2015)

A l'image des phtalates, les PBDE sont mélangés aux polymères, avec lesquels ils ne forment pas de liaisons covalentes, ou imprégnés sur les textiles, ce qui conduit à leur transfert dans l'air ou sur la poussière. De même, ils sont omniprésents dans l'environnement (intérieur et extérieur) et dans l'organisme (Deng et al. 2007). Les concentrations dans l'air intérieur sont en général plus importantes qu'en air extérieur (Harrad et al. 2010) et plus importantes dans les bureaux que dans les habitations, particulièrement pour les entreprises disposant d'un parc informatique assez ancien (Harrad et al. 2006).

Si la voie d'exposition principale supposée est l'inhalation des composés dans l'air, un doute subsiste en raison de l'importance que semble avoir la poussière dans l'exposition, surtout pour les nouveaux nés et les enfants qui ont tendance à être plus sujets à l'ingestion de poussière (Harrad et al. 2006). L'alimentation est également suspectée d'être une importante voie d'exposition (Fromme et al. 2014).

Peu de données existent sur les effets des PBDE sur la santé humaine. Il est généralement admis que les moins bromés sont les plus dangereux (Deng et al. 2007) et que leurs effets se rapprochent de ceux des PCB au niveau de leur action sur la thyroïde, générant des problèmes au niveau des systèmes immunitaire, reproducteur et nerveux (Chao 2014, De Cock et al. 2014).

I.7. Éléments métalliques

Les éléments métalliques, et particulièrement les métaux lourds, sont présents dans l'atmosphère sous forme de matière particulaire. Ils sont distribués à grande échelle dans l'atmosphère en fonction des conditions climatiques, et de leur taille (Komarnicki, 2005). Les sources sont multiples, mais on distingue trois sources principales que sont le trafic routier (Ba, Cu, Sb, Sn, Zn…), l'industrie métallurgique (Cr, Fe, Mn, Ni, Pb…), et les processus de combustion (de la combustion de ressources fossiles à l'incinération de déchets, As, Bi, Cd, Hg, Pb, Zn, …) (Komarnicki, 2005, Nazir et al. 2011, Riffault et al. 2015).

Il existe différentes tailles de particules dont les plus riches en éléments métalliques sont les plus fines (< 2,5 µm). Ce sont également ces dernières qui s'accumulent le plus facilement en environnement intérieur après leur infiltration car elles subissent un enrichissement sélectif en raison de leur remise en suspension lors du nettoyage (Meyer et al. 1999). Ces particules fines, enrichies en éléments métalliques, sont les plus dangereuses car la petite taille de certaines d'entre elles leur permet de pénétrer profondément dans l'appareil respiratoire. Les particules plus grosses, qui ne sont pas inhalables, sont ingérées, particulièrement dans le cas des jeunes enfants et des nourrissons qui ont une activité au plus près du sol et tendance à porter les mains à la bouche (Harrad et al. 2006, Komarnicki, 2005, Meyer et al. 1999) (voir paragraphe II.1).

Certains éléments métalliques ont également tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et ainsi pénétrer dans la chaine alimentaire. C'est le cas par exemple du cadmium dans les plantes (Komarnicki 2005), ou du mercure dans les tissus gras des poissons (Berglund et al. 2005) qui sont en plus cancérogènes. Notons que le plomb, bien que bioaccumulable se retrouve peu dans la chaine alimentaire car il se fixe surtout sur les os (Komarnicki 2005).

II. Evaluation de l'exposition humaine

II.1. Voies d'exposition

Les voies d'exposition aux polluants de l'air intérieur sont nombreuses et vont dépendre de plusieurs facteurs tels que la famille du polluant, les habitudes de vie des personnes exposées, ou encore la classe d'âge de celles-ci.

On distingue trois voies d'exposition qui sont la voie cutanée, l'inhalation et l'ingestion (Figure I-6). Ce sont ces deux dernières voies qui sont considérées comme étant les plus importantes, particulièrement dans le cas de la poussière domestique (Butte et Heinzow, 2002). En effet, la poussière inhalée va pénétrer plus ou moins profondément dans le système respiratoire suivant la taille des particules. Les plus fines (≤ 0,5 µm) pourront atteindre les alvéoles pulmonaires et ainsi être au plus proche du sang tandis que les particules plus grosses (entre 0,5 µm et 10 µm) seront arrêtées dans les bronches par du mucus et remontées par des cils vibratiles jusque dans la gorge où elles sont généralement ingérées. Leur temps de séjour dans les poumons va donc

dépendre de leur taille. Les particules de plus grande taille ne passent pas les voies aériennes supérieures (nez et gorge) (Butte et Heinzow, 2002).

L'ingestion des particules survient soit après inhalation et remontée des poussières par les cils vibratiles précédemment décrits, soit par ingestion directe lors de l'alimentation ou par l'activité main/bouche importante mentionnée plus haut qui caractérise les nourrissons et jeunes enfants qui jouent souvent au sol et portent leurs mains et des objets à la bouche (Fromme et al. 2004, Harrad et al. 2006, Heudorf et al. 2007, Komarnicki, 2005, Meyer et al. 1999, Rudel et Perovich 2009).

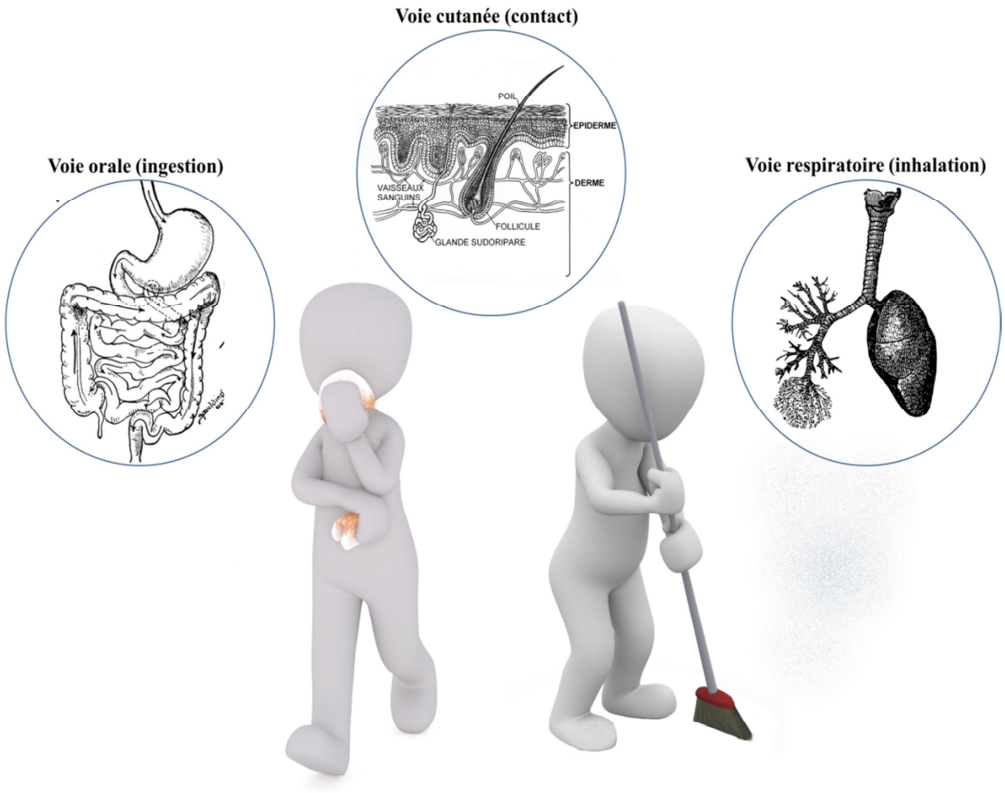


Figure I-6 : Différents modes d'exposition

II.2. Méthodes de prélèvement de la poussière et de l'air

Parmi les diverses méthodes de prélèvement existantes, on distingue deux catégories qui sont l'échantillonnage actif, et l'échantillonnage passif. Chacune possède des avantages et des inconvénients, et il convient de choisir la méthode la plus adaptée en tenant compte des besoins de l'étude et des contraintes du terrain. Les méthodes les plus communément employées pour la poussière sont celles qui se classent dans la catégorie de l'échantillonnage actif. Outre les méthodes rarement employées telles que le prélèvement employant une brosse, un pinceau ou encore une pince à épiler, on distingue dans cette catégorie deux techniques fréquemment utilisées que sont l'aspiration, et l'essuyage.

II.2.1. Prélèvement passif

Poussière

Les méthodes de prélèvement passif des poussières impliquent l'utilisation d'un dispositif (comme du papier filtre, un bécher...) placé sur une surface plane durant un temps donné afin que la poussière puisse s'y déposer. Dans ce cas, et contrairement aux méthodes actives, la poussière n'est pas accumulée artificiellement et n'est récupérée que par sédimentation.

Outre la facilité de mise en place et le coût faible de ces techniques, elles ont pour principal avantage l'obtention d'échantillons représentatifs de la poussière de surface, sans grosses particules, contrairement aux méthodes impliquant l'usage d'un aspirateur. En effet, 99% des particules collectées sont inférieures à 50 µm (Butte et Heinzow 2002) et ne nécessitent donc aucun tamisage. Nonobstant ces avantages appréciables, le gros défaut du prélèvement passif est le temps d'échantillonnage qui peut aller de 7 jours à 1 mois. On a également une influence non négligeable de l'environnement (température, humidité, mouvements d'air) qui peuvent soit gêner le processus de déposition, soit concourir à la remise en suspension des particules (Górecki et Namieśnik 2002).

Air

Le prélèvement passif de l'air consiste à exposer des adsorbants adaptés aux molécules recherchées pour une période adéquate durant laquelle le matériau adsorbant va se charger en polluants au fur et à mesure que l'air circule à son contact. Parmi les adsorbants les plus fréquemment employés, on peut citer la mousse polyuréthane (PUF), la résine XAD 2 ou encore la résine Tenax.

II.2.2. Prélèvement actif

Poussière

Technique incontournable dans le domaine de l'échantillonnage de poussières, l'utilisation de l'aspirateur doit son succès à sa facilité de mise en œuvre et à son coût abordable. En effet, il est possible de simplement récupérer le contenu du sac d'un aspirateur commercial classique, ce qui implique que le prélèvement est effectué par le particulier, sans formation préalable. Vu la capacité d'un sac, il est notamment possible d'obtenir une très grande quantité d'échantillon, prélevée sur un grand panel de surfaces (moquette, carrelage, parquet...) intégrant des périodes de dépôt plus ou moins longues.

Cependant, cette méthode est loin d'être dépourvue d'inconvénients. Il est par exemple nécessaire de trouver des volontaires parmi la part représentative de la population choisie pour l'étude, et les paramètres tels que la surface aspirée ou la durée d'échantillonnage ne sont accessibles qu'en réalisant le prélèvement soi-même. Les différentes études réalisées de cette manière ne seront pas comparables en raison de la diversité du matériel (puissance de l'aspirateur, matériaux employés pour sa conception...), et particulièrement des sacs à poussière. Ces derniers ont une porosité différente et ne vont donc pas retenir certaines granulométries. Or une étude a montré que les composés présents et leurs concentrations varient en fonction de la taille des

particules (Cao et al. 2012) et que la fraction ≤63 µm peut être avantageusement employée pour l'analyse des composés organiques, permettant un meilleur rendement d'extraction des composés cibles, tout en ayant une faible variance due au manque d'homogénéité (Butte et Heinzow 2002).

Un autre problème est intrinsèque à la nature même des matériaux employés pour produire l'aspirateur, et réside dans l'utilisation de plastiques dans la fabrication de l'appareil. En effet, cela implique la présence de phtalates et retardateurs de flamme (PBDE), rendant la contamination de l'échantillon prélevé quasiment inévitable. Cependant, il est toujours possible de pallier à ce problème en réalisant le prélèvement sur un filtre placé en tête de l'aspiration. Ainsi on trouve diverses méthodes telles que l'utilisation de filtres en cellulose (Rudel et al. 2003), d'un filtre à café en cellulose (Karlsson et al. 2007), de filtres en nylon (Ali et al. 2011a).

Une solution alternative consiste à employer un appareil conçu spécifiquement avec des matériaux compatibles avec les espèces présentes. Dans ce but, l'US-EPA a développé le HVS3, ou High Volume Small Surface Sampler, qui est un aspirateur dédié au prélèvement intérieur. Celui-ci permet l'échantillonnage de nombreuses surfaces (Mercier et al. 2012). La méthode standardisée par l'American Society for Testing Materials : «D54385 Standard practice for collection of floor dust for chemical analysis» (ASTM 2006) permet de connaitre à la fois la concentration et la charge de surface à condition de délimiter la surface de prélèvement.

Cependant, ce genre d'appareillage reste très couteux et ne prend pas en compte la probable désorption des polluants les plus volatils lors de la dépression créée par l'aspiration. Cela mène à une sous-estimation de la concentration de certains composés (Lioy et al. 2002). Il apparait donc judicieux, si ce n'est nécessaire, d'améliorer les techniques de prélèvement au fur et à mesure du perfectionnement des techniques analytiques.

Air

Le prélèvement actif de l'air ressemble beaucoup au prélèvement passif, mais présente l'avantage d'être rendu beaucoup plus rapide par l'utilisation d'un dispositif de pompage qui va forcer le flux d'air au travers de l'adsorbant. Même si ce procédé nécessite du matériel plus encombrant, plus couteux et plus bruyant (particulièrement problématique pour l'air intérieur) que pour le prélèvement passif, l'avantage de la rapidité et de la précision du volume d'air échantillonné en font une technique très employée.

II.2.3. Prélèvement actif de la poussière par essuyage

Principalement utilisée pour les surfaces non rugueuses, la méthode de prélèvement par essuyage consiste à essuyer une surface après l'avoir délimitée en utilisant un outil d'échantillonnage qui peut être de natures diverses. Citons le papier filtre, la gaze chirurgicale, les mouchoirs en papier... Ces différents supports peuvent être employés secs ou humidifiés au moyen de différents solvants en fonction de ce que l'on va chercher à analyser. Cette technique s'emploie peu dans le cas d'études de

composés organiques, mais peut parfaitement être utilisée dans ce but. Par ailleurs, l'US-EPA (2007) recommande pour ce faire l'emploi de gaze chirurgicale, sèche ou humidifiée.

C'est une méthode rapide, bon marché et de mise en œuvre aisée, mais qui possède malgré tout un grand nombre d'inconvénients. Même si elle est souvent employée en étude de routine, il n'existe pas de protocole qui permet d'obtenir un prélèvement reproductible. Cela s'explique autant par des facteurs tels que l'état de la surface ou la pression de la main lors de l'échantillonnage que par la méthode employée, qui peut être très variable. L'American Society for Testing and Materials préconise d'essuyer la surface horizontalement, puis verticalement (ASTM 2006), et l'Occupational Safety and Health Administration Americaine précise qu'il faut essuyer en appliquant une pression importante et de la manière la plus homogène possible. Il est également recommandé d'humidifier la lingette avec de l'eau distillée ou un solvant soigneusement choisi. Pour le cas particulier du Chrome VI, il est dit qu'il faut essuyer la surface en faisant des cercles concentriques de plus en plus petits (OSHA 1999). Ces méthodes restent néanmoins des guides, et sont trop générales pour être considérées comme des références en la matière.

Un autre inconvénient est la quantité réduite de poussière que l'on peut obtenir par essuyage. Il faudra alors employer une méthode analytique adéquate présentant des limites de détection et de quantification compatibles avec la quantité d'échantillon récoltée. De plus, le calcul de la concentration (µg de polluant/g de poussière) sera hasardeux car la pesée du support avant et après analyse est faussée par l'abrasion de ce dernier lors de l'échantillonnage et donc la quantité de poussière récoltée ne peut être déduite exactement (Lioy et al. 2002). Dans le cas de l'utilisation d'un solvant d'humidification, il faudra prendre garde à la compatibilité des supports avec celui-ci (US-EPA 2007).

Il existe des solutions qui ont été développées dans le but de contrôler certains facteurs importants lors du prélèvement, et notamment la pression appliquée. Citons l'échantillonneur Lioy, Wainman, et Weisel (Lioy et al. 1993) qui utilise un filtre téflon imprégné de C18 humidifié avec de l'isopropanol. L'échantillon est obtenu en faisant glisser l'échantillonneur sur la surface désirée. Son design permet d'éliminer l'influence de la pression de l'opérateur. Le filtre utilisé ainsi que le solvant peuvent cependant changer en fonction des éléments recherchés. Un autre type d'échantillonneur est celui d'Edwards et Lioy (Edwards et Lioy 2000). Ce dernier applique une pression représentative de la pression exercée par une main et peut être utilisé sur la moquette ou sur des surfaces non rugueuses (US-EPA 2007).

II.3. Méthodes de prétraitement, stockage et extraction des échantillons

II.3.1. Prétraitement

Un des traitements les plus simples que peuvent subir les poussières est le tamisage, particulièrement celles récupérées dans les sacs d'aspirateurs qui présentent de grandes disparités en matière de granulométrie. Il existe des tamis avec de nombreux

diamètres de pores différents, allant de quelques microns à quelques millimètres. Le choix de la taille sera d'une grande importance. En effet la concentration en polluants varie au sein d'un même échantillon, et plus précisément augmente avec la diminution de la taille des particules (Cao et al. 2012). L'utilisation de petites particules facilitera également les étapes d'extraction en fournissant une meilleure surface de contact.

La stérilisation est un autre traitement qui peut être employé pour étendre la durée de vie des échantillons en supprimant l'activité microbienne (Strynar et Lindstrom 2008). La technique de stérilisation employée par le National Institute of Standards and Technology (NIST) consiste à irradier les échantillons de poussière au moyen de rayons ionisants (X, β ou γ). L'irradiation ne semble pas avoir d'impact sur la concentration des polluants, du moins pour les pesticides et HAP dans le cas d'une irradiation γ à 25 µGy durant 6 heures (Lewis et al. 1999).

II.3.2. Stockage

Il existe de nombreuses conditions de stockage différentes référencées dans la littérature, et aucune n'est véritablement privilégiée par rapport aux autres. Si le stockage à -20°C est le plus employé, on trouve également de nombreuses études ou les échantillons sont stockés à température ambiante et quelques études ou les échantillons sont stockés à des températures très basses, par exemple -80°C (Quirós-Alcalá et al. 2011).

Le stockage se fait préférentiellement à l'abri de la lumière dans des récipients en verre hermétiquement fermés. Aucune limite de temps de conservation n'a été définie, et le délai entre stockage et analyse est très rarement mentionné. Dans une étude (Simcox et al. 1995), les échantillons stockés à -20°C ont été analysés dans l'année suivant leur collecte.

Notons cependant que la certification du matériel de référence standard (SRM 2585), constitué de poussière dans laquelle une quantité connue de polluants a été introduite, est valable plusieurs années ; au moins 6 ans si la conservation se fait suivant les recommandations du NIST, à savoir dans le flacon d'origine à une température n'excédant pas 30°C. Néanmoins les standards ont été irradiés aux rayons γ, ce qui est rarement le cas des échantillons réels.

II.3.3. Extraction

La poussière échantillonnée est un mélange plus ou moins varié de fibres et de particules, ces dernières pouvant être d'origine organique ou minérale. Cette hétérogénéité implique la nécessité de séparer les composés d'intérêt du reste de la matrice. La technique d'extraction à employer doit toutefois être compatible avec la présence importante de carbone organique dans l'échantillon (Garçia et al. 2007). Dans la très grande majorité des cas, l'extraction est réalisée au moyen d'un solvant organique, souvent le dichlorométhane, l'hexane ou l'acétone, seuls ou en mélange. D'autres solvants ou mélanges de solvants sont employés (Tableau I-2).

Tableau I-2 : Solvants d'extraction couramment mis en œuvre sur des espèces organiques

Composé ou famille	Solvant	Référence
Pesticides	Acétate d'éthyle	Hogenkamp et al. 2004
	Isopropanol	Curwin et al. 2005
	Acétate d'éthyle + Cyclohexane	Lemley et al. 2002 / Obendorf et al. 2006
Pyrethroïdes	Toluène	Becker et al. 2006
	Acétate d'éthyle	Berger-Preiss et al. 2002 / Leng et al. 2005
Phtalates	Hexane + Ether Diéthylique	Fromme et al. 2004
	Toluène + CS2	Kolarik et al. 2008
DEHP	Toluène	Becker et al. 2004
	Cyclohexane + Acétone	Axel Clausen et al. 2003
PBDE	Toluène	Karlsson et al. 2007 / Schecter et al. 2005
PCB	Hexane + Ether Diethylique	Rudel et al. 2008
HAP	Dichlorométhane + Pentane	Mannino et al. 2008
Pentachlorophénol	Acétonitrile	Wilson et al. 2007
	Hexane + Ether Diéthylique	Wilson et al. 2007
Bisphénol A	Hexane + Ether Diéthylique	Wilson et al. 2007
	Méthanol	Völkel et al. 2008
Nonylphénol	Hexane + Ether Diéthylique	Wilson et al. 2007
Parabène	Acétate d'éthyle	Canosa et al. 2007
Triclosan	Acétate d'éthyle	Canosa et al. 2007
Composés perfluorés	Acétonitrile	Kubwabo et al. 2005 / Strynar et Lindstrom 2008
	Méthanol	Moriwaki et al. 2003
Muscs	Hexane + Ether Diéthylique	Fromme et al. 2004
2,4-D (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique)	Acétonitrile	Curwin et al. 2005
TCP (dégradation du Chlorpyrifos)	Acétonitrile	Wilson et al. 2003

On trouve dans la littérature diverses techniques d'extraction dont trois apparaissent dans 90% des publications (Mercier et al. 2011). Celles-ci sont l'extraction par Soxhlet, l'extraction accélérée par solvant (ASE) et l'extraction assistée par ultrasons (MAE). D'autres techniques sont employées, bien qu'étant moins répandues tel que la dispersion en matrice solide (MSPD) et la thermo-désorption.

La méthode du Soxhlet possède de très bons rendements, mais est de moins en moins utilisée du fait de la durée d'extraction qui est très longue et de la quantité importante de solvant mise en œuvre. Cette méthode est peu à peu remplacée par d'autres possédants des rendements d'extraction proches pour un temps de traitement ainsi qu'une quantité de solvant moindres, comme l'ASE mentionnée plus haut par exemple.

De même que l'ASE, la MAE permet d'obtenir des rendements d'extraction excellents pour une consommation de solvant moins importante que pour le Soxhlet. Cependant, le désavantage de ces méthodes d'extraction est qu'elles sont très efficaces et

donc non sélectives ce qui rend dans beaucoup de cas l'analyse impossible sans une étape de purification.

Cette dernière étape est, si l'on emploie des moyens classiques, très chronophage, consommatrice de solvant, et source de pertes d'analyte ou de contamination (surtout dans le cas des phtalates). Ainsi on réalise ordinairement la purification au moyen d'une extraction en phase solide (SPE). Les phases les plus utilisées sont des phases polaires comme la silice (Ionas et Covaci 2013) et le Florisil, tandis que les solvants d'élution sont généralement apolaires (dichlorométhane, hexane). Mais pour les analytes de polarités variables, tels que les PBDE ou les PCB, il existe une méthode d'extraction employant des solvants de polarité croissante et consistant à éluer les fractions en plusieurs fois avant de les réunir en un seul échantillon regroupant tous les composés (Dirtu et al. 2013).

Ces derniers peuvent subir un traitement acide en vue de réaliser une extraction liquide/liquide. Cependant, en raison du temps très long nécessaire à l'opération, il est préférable d'employer de la silice imprégnée d'acide sulfurique en guise de phase SPE. Cela présente le double avantage de réduire le nombre d'étapes, sources de pertes d'échantillon, et la durée de l'extraction. Citons également la possibilité d'employer la chromatographie de perméation sur gel (GPC) ou la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) (Dirtu et al. 2013).

Une méthode combinant les étapes d'extraction et de purification au moyen de l'ASE et de la SPE existe, et a été appliquée avec succès aux pesticides. Cette méthode consiste à ajouter de la silice et de la silice acidifiée directement dans la cellule ASE (Van Emon et Chuang 2012). Néanmoins, malgré l'optimisation de ces étapes, celles-ci restent sources de contamination et prennent du temps.

En cela, la MSPD présente l'avantage de réduire l'étape de purification car la dispersion en matrice solide est une technique préparative rapide et efficace pour peu que la phase solide ait été bien choisie. Il en va de même de la thermo-désorption qui permet une introduction directe des composés à analyser dans le système d'analyse. Par conséquent il s'agit d'un mode d'extraction simple et rapide, qui ne consomme aucun solvant et qui en plus permet d'obtenir une meilleure sensibilité en raison d'une introduction massive de composés dans le GC, avantage certain lorsque l'on ne dispose que de petites quantités de poussière.

Pour aller encore plus loin, il est même possible d'introduire directement l'échantillon de poussière à analyser dans le système de désorption thermique, sous réserve de prendre les précautions nécessaires pour que les particules ne soient pas entrainées par le flux de gaz (à savoir, introduire l'échantillon roulé dans un papier filtre) (Gil-Moltó et al. 2009)

Cependant, il est à noter que les propriétés physiques des composés vont influer sur leur capacité à être extraits par cette méthode. En effet, il sera impossible d'employer la thermo-désorption pour analyser des composés de faible volatilité et/ou étant thermiquement fragiles. Il est possible de passer par une étape de dérivation pour

rendre le composé plus propice à l'analyse en phase gaz. Il est parfois possible de réaliser cette dernière directement au sein du tube de désorption en ajoutant l'agent de dérivation avec l'échantillon (Kawaguchi et al. 2005). Les agents de dérivation les plus couramment utilisés sont le N,O-bis(triméthylsilyl)trifluoroacétamide (BSTFA) et le N-méthyl-N-(t-butyldiméthylsilyl)trifluoroacétamide (MTBSTFA) pour la silylation, l'acide trifluoroacétique pour l'acylation et le diazométhane pour la méthylation.

Enfin, citons l'existence d'une méthode de purification en phase gazeuse consistant à éluer le mélange de composés thermo-désorbé sur un gel de silice refroidi, ceci dans le but de piéger les analytes et ainsi d'éliminer la matrice et ses composés susceptibles d'interférer (Rowe et Perlinger 2009).

En ce qui concerne l'analyse des éléments métalliques, la mise en solution sous forme ionique des éléments métalliques implique l'emploi d'un ou de plusieurs acides, du moins dans le cas des analyses destructives (AAS, ICP-AES, ICP-MS). L'acide le plus employé est l'acide nitrique, seul ou en mélange avec d'autres acides en fonction des besoins. Ainsi on recense l'utilisation d'acide nitrique supra-pur (Komarnicki 2005, Meyer et al. 1999), d'un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique seul (Niu et al. 2010) ou additionné d'eau oxygénée (See et al. 2007) ou encore d'un mélange d'acides nitrique et perchlorique (Komarnicki 2005). Egalement très employée, l'eau régale est un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans une proportion de 3:1 (v:v) (Nazir et al. 2011) qui présente l'avantage de pouvoir dissoudre les métaux nobles. L'aqua regia est employée seule ou en mélange avec l'acide fluorhydrique pour la minéralisation des aluminosilicates (Alleman et al. 2010). Généralement, la digestion acide est assistée, le plus souvent par micro-ondes (Alleman et al. 2010, Komarnicki 2005, Nazir et al. 2011, See et al. 2007) ou parfois par sonication (Niu et al. 2010).

II.4. Méthodes d'analyse

II.4.1. Analyse organique

Parmi les méthodes séparatives, la chromatographie en phase gazeuse (GC) est sans nul doute la plus employée pour l'analyse de composés organiques présents dans la poussière. L'étape de dérivation, mentionnée plus haut, permet de rendre un composé plus volatil, moins polaire et stable du point de vue thermique, élargissant le domaine d'utilisation de la GC.

La chromatographie en phase liquide (LC) est également très employée. Elle permet notamment de s'affranchir de la dérivation, ce qui fait gagner du temps, pour les composés analysables en GC. Certains composés ne sont analysables que par la chromatographie en phase liquide en raison de leur manque de volatilité ou de leur thermosensibilité, comme les composés perfluorés par exemple (Strynar et Lindstrom 2008).

En ce qui concerne le système de détection, la spectrométrie de masse est de loin la plus usitée. Si le quadripôle reste l'analyseur le plus répandu, on lui préfère souvent « l'ion trap » en mode spectromètre de masse (ITMS) ou en mode spectromètre de masse en tandem (MSMS) (Mandalakis et al. 2001). Le triple quadripôle est également

très employé pour les expériences de spectrométrie de masse en tandem (MSMS) en raison de sa bonne sensibilité, de sa robustesse et de la possibilité d'alterner très rapidement les différentes expériences (Manini et al. 2002, Ramírez Fernández et al. 2010). La spectrométrie de masse haute résolution (HRMS) a également été employée pour l'analyse des PBDE (Kolic et al. 2009, Toms et al. 2009).

Ce mode de détection implique l'utilisation d'une source d'ionisation telle que l'impact électronique (EI), quasiment toujours employée dans le cas de la GC, ou encore l'electrospray (ESI) très répandu pour la LC. Il existe cependant certains cas ou d'autres sources d'ionisation doivent intervenir, notamment pour les PBDE qui nécessitent souvent des dispositions particulières. Ainsi, ces derniers ont été analysés en GC en utilisant une source d'ionisation chimique en mode négatif (NCI-MS) après une séparation sur une colonne capillaire assez courte (15m) (Stapleton et al. 2005). Dans le cas de la LC, l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) (Fromme et al. 2014) et la photoionisation à pression atmosphérique (APPI) (Lagalante et Oswald 2008) ont été employées avec succès, dans le premier cas en vue d'établir une comparaison avec une méthode de GC/MS. Toujours dans le cas des PBDE, la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse haute résolution à dilution isotopique (GC/IDHRMS) a été employée également (Sjödin et al. 2008, Toms et al. 2009).

Malgré la forte présence de la spectrométrie de masse dans les études publiées, on en trouve tout de même quelques-unes qui emploient d'autres détecteurs en remplacement ou en complément de celle-ci. Ainsi, le très répandu détecteur à ionisation de flamme (FID) a été employé pour l'analyse des phtalates (Kolarik et al. 2008) et parfois associé avec la spectrométrie de masse (Bornehag et al. 2004), ou même avec un détecteur à capture d'électron (ECD) pour une analyse de pesticides, HAP, PCB et phtalates (Hutter et al. 2006). L'ECD a également été utilisé pour l'analyse de PBDE et couplé avec l'ITMS dans le but d'obtenir une complémentarité de la quantification, l'ITMS permettant de quantifier les PBDE de plus faible poids moléculaire tandis que l'ECD permet la quantification de ceux de plus haut poids moléculaire (Wang et al. 2008).

Pour la LC, on trouve aussi l'utilisation de la chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec un détecteur UV pour l'analyse des pesticides peu volatils, ou d'un détecteur fluorométrique après une phase de dérivation pour les carbamates (Bouvier et al. 2006).

II.4.2. Analyse élémentaire

On trouve pour l'analyse élémentaire diverses méthodes comme l'activation neutronique (INAA), la fluorescence X (XRF) (Méthodes non destructives), ou encore la spectroscopie d'absorption atomique (AAS), moins utilisée car ne permettant pas l'analyse multi élémentaire simultanée. On trouve aussi des systèmes à plasma inductif, qui ont l'avantage de permettre l'analyse simultanée de traces à des teneurs de l'ordre du ppb au ppt: spectroscopie d'émission atomique par plasma induit (ICP-AES) ou

spectrométrie de masse par plasma induit (ICP-MS). Ces techniques ainsi que les éléments analysés dans la littérature sont présentés dans le Tableau I-3.

Tableau I-3: Méthodes d'analyse élémentaire et éléments associés

Element	AAS	ICP-AES	ICP-MS	INAA	XRF	Element	AAS	ICP-AES	ICP-MS	INAA	XRF
Ag			a,c,e,h	a	a	Mo			a,c,e,f,h		a
Al		h	a,c,e,f	a	a	Na		h	c,e,f	a	
As			a,c,e,f,h	a	a	Nd			a,f	a	
Au			h	a	a	Ni	b,g	b	a,c,d,e,h		a
Ba		h	a,c,e,f,h	a	a	P			e,f		a
Be			e,h			Pb	g	b	a,c,d,e,f,h		a
Bi			e,h			Pd			h		a
Br			a	a	a	Pr			f		
Ca		b,h	c,e,f	a	a	Pt			h		
Cd	b,g	b	a,c,d,e,f,h	a	a	Rb			a,c,e,h		a
Ce			a,f,h	a		Rh			h		a
Cl				a	a	S			c,f		a
Co	b	b	a,c,d,e,f,h	a	a	Sb			a,c,e,f,h	a	a
Cr			a,c,d,e,f,h	a	a	Sc				a	a
Cs			f,h	a	a	Se			a,e,h	a	a
Cu	g	b	a,c,d,e,f,h	a	a	Si					a
Eu			a,h	a		Sm			a,f	a	
Fe	g	b,h	c,e,f	a	a	Sn			c,e,h		a
Ga			h	a	a	Sr			a,c,e,f,h		a
Gd				a		Ta				a	
Ge					a	Tb				a	
Hf			h	a		Te			e,h		a
Hg	e		h		a	Th			e,h	a	
I					a	Ti		b,h	a,c,f	a	a
Ir				a		U			e,f,h		
K		h	c,e,f	a	a	V		b	a,c,e,f,h	a	a
La			a,c,f,h	a	a	W			f,h	a	a
Li			c,e,f			Y			h		a
Lu				a		Yb				a	
Mg	g	b,h	a,c,e,f	a		Zn	g		a,c,d,e,f,h	a	a
Mn	b,g	b	a,c,d,e,f,h	a	a	Zr			h		a

a : Graney et al. 2004, les XRF et INAA permettent d'obtenir les concentrations totales
b : Fernández Espinosa et al. 2002, utilisation de la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) en four graphite (GFAAS)
c : Safari et al. 2013, ICP-MS à secteur magnétique (ICP-SFMS)
d : Kurt-Karakus 2012
e : Rasmussen et al. 2001
f : Clements et al. 2014, ICP-SFMS
g : Fang et al. 2002
h : Tran et al. 2012

II.5. Biomonitoring

Le biomonitoring est un terme anglophone traduisible par « bio-surveillance », et est défini comme « une activité systématique, continue ou répétée, visant à collecter des échantillons biologiques dans le but de déterminer leur concentration en polluants, en métabolites, ou les paramètres spécifiques permettant une exposition non néfaste à court

terme à des agents biochimiques, ceci afin de mettre en évidence le risque sanitaire pour les sujets exposés, de comparer les données obtenues avec des valeurs de référence, et si nécessaire, de mener des actions correctives. » (Zielhuis 1984).

Sur l'être humain, le biomonitoring s'effectue usuellement via l'analyse du prélèvement d'une matrice biologique. Cette dernière doit être choisie en fonction de ce que l'on y recherche et de la qualité de l'information désirée, notamment en matière de fenêtre de détection (Figure I-7). Une matrice biologique est idéalement facilement disponible en quantités suffisantes dans des conditions de routine et doit pouvoir être prélevée sans inconfort trop prononcé ou risque sanitaire pour la personne (Angerer et al. 2007).

On distingue deux types de matrices, qui sont les matrices dites « classiques », comme le sang ou les urines, historiquement les deux principales matrices employées, et les matrices dites « alternatives », comme les cheveux, la sueur et la salive par exemple (Schummer 2010). Certains prélèvements sont invasifs, c'est-à-dire qu'ils induisent une gêne, un inconfort, une appréhension voire une douleur chez certains patients, tandis que d'autres sont non-invasifs.

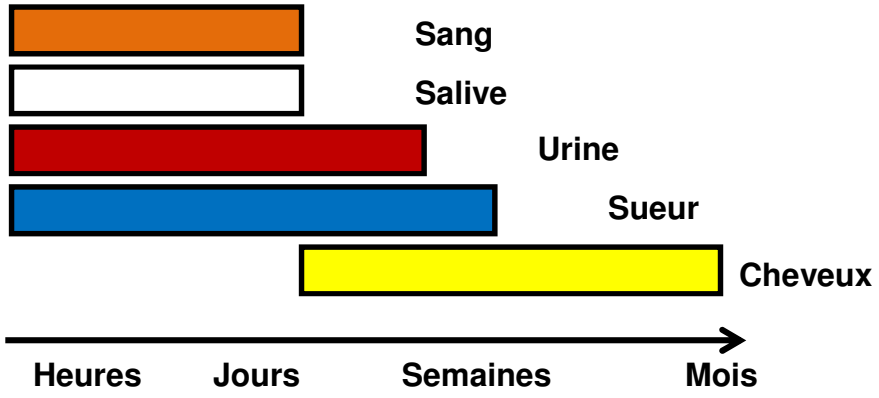


Figure I-7 : Fenêtres de détection pour les différentes matrices biologiques, d'après Schummer 2010

II.5.1. Sang

Le sang est constitué à 55% d'une base liquide, le plasma, et à 45% de cellules en suspension dans ce dernier (globules, plaquettes). Le plasma est constitué principalement d'eau (90%) et de protéines, de sucres, de sels minéraux, d'hormones et de de divers déchets (urée et autres molécules) qui finiront dans la bile ou les urines.

Les prélèvements de sang se classent dans la catégorie des prélèvements invasifs, et nécessitent des autorisations, du personnel qualifié pour les prélèvements et la prise de précautions particulières, vis-à-vis du risque infectieux d'une part, et en rapport au transport et stockage des échantillons qui doivent se faire à froid (<4°C) en évitant toute coagulation, d'autre part (Schummer 2010). Malgré ces inconvénients, le sang reste une matrice privilégiée dans la mesure où celui-ci est en contact avec tout l'organisme, et donne donc une bonne image de la contamination de ce dernier (avec une fenêtre de détection de quelques jours au maximum : voir Figure I-7), mais également parce que le sang véhicule les composés parents qui peuvent être analysés directement,

contrairement aux urines, par exemple, où l'on recherche principalement les métabolites (Angerer et al. 2007, Esteban et Castaño, 2009).

Le sang se pose donc comme la matrice de biomonitoring idéale, malgré les difficultés que sa collecte présente, et il sera la base de référence de toutes les autres matrices. Le sang est employé dans la recherche d'éléments métalliques, pesticides, PCB et autres composés semi-volatils (Angerer et al. 2007).

II.5.2. Urine

Comme dit précédemment, les urines constituent une matrice biologique intéressante dans la mesure où leur prélèvement est peu invasif et ne présente pas de risque sanitaire, mais également en raison de leur disponibilité en quantités suffisantes, ce qui permet la recherche de composés peu concentrés (Angerer et al. 2007).

Les urines constituent les déchets liquides de l'organisme résultant de la filtration du sang par les reins. Elles contiennent jusqu'à 95% d'eau et jusqu'à 3% d'urée. Les autres constituants sont la créatinine, l'acide urique, divers minéraux sous la forme de chlorures et de sulfates et plusieurs composés chimiques polluants excrétés sous forme de molécule mère ou de métabolites. Néanmoins, les substances recherchées dans les urines sont rarement les substances auxquelles ont été exposées les personnes. En effet, les composés présents dans les urines ont subi plusieurs processus de métabolisation dans le but de faciliter leur solubilisation dans l'eau. C'est donc plutôt ces métabolites, appelés biomarqueurs, qui seront quantifiés (voir Tableau I-4) (Ramírez Fernández et al. 2010).

En plus des métabolites et de certaines substances, se retrouvent également dans les urines divers éléments, notamment des éléments métalliques tels que As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Se, Tl, V, U et Zn. Parmi ceux-ci, nombreux sont cancérigènes, ou mènent à différentes pathologies, et sont retrouvés chez plus de la moitié de la population (Angerer et al. 2007).

Tableau I-4: Substances et métabolites des familles de polluants trouvés dans la matrice urine d'après Angerer et al. (2007)*(En gras, les biomarqueurs retrouvés dans plus de 50% des échantillons).*

Famille de composés	Substances ou métabolites
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (PAHs)	1-,3-,9-Hydroxybenz[a]anthracène
	1-,2-,3-Hydroxybenzo[c]phenanthrène
	1-,2-,3-,4-,6-Hydroxychrysène
	3-Hydroxyfluoranthène
	2-,3-,9-Hydroxyfluorène
	1-,2-,3-,4-,9-Hydroxyphenanthrène
	1-Hydroxypyrène
	3-Hydroxybenzo[a]pyrène
	1-,2-Hydroxynapthalène
Phtalates	**Mono-methyl-phtalate**
	Mono-ethyl-phtalate
	Mono-*n*-butyl-phtalate
	Mono-isobutyl-phtalate
	Mono-benzyl-phtalate
	Mono-cyclohexyl-phtalate
	Mono-*n*-octyl-phtalate
	Mono-(3-carboxypropyl)phtalate
	Monoethylhexylphtalate (MEHP)
	Mono-(2-ethyl-5-hydroxy-hexyl)phtalate (5-OH-MEHP)
	Mono-(2-ethyl-5-oxohexyl)phtalate (5-oxo-MEHP)
	Mono-(2-ethyl-5-carboxypentyl)phtalate (5-cx-MEPP)
	Mono-(2-(carboxy-methylhexyl)phtalate (2-cx-MMHP)
Pesticides organophosphatés	**Dimethylphosphate (DMP)**
	Dimethylthiophosphate (DMTP)
	Dimethyldithiophosphate (DMDTP)
	Diethylphosphate (DEP)
	Diethylthiophosphate (DETP)
	Diethyldithiophosphate (DEDTP)
	p-Nitrophenol
	3,5,6-Trichloro-2-pyridinol
Pesticides organochlorés	**4-Monochlorophenol**
	2,4-Dichlorophenol
	2,5-Dichlorophenol
	2,4,5-Trichlorophenol
	2,4,6-Trichlorophenol
	2,3,4,6-Tetrachlorophenol
	Pentachlorophenol
Pyréthroïdes	**Acide 3-Phenoxybenzoique (3-PBA)**
	Acide cis- et trans-(3-2,2 dichlorovinyle)-2,2 dimethylcyclopropane-1-carboxylique (cis-trans-DCCA)
	4-Fluoro-3-phenoxybenzolic acid (F-PBA)
	Acide 3-(2,2-Dibromovinyle)-2,2-dimethyl-cyclopropane-1-carboxylique (DBCA)
Autres pesticides	**o-Phenylphénol**
Amines aromatiques	**Aniline**
	o-Toluidine
	m-Toluidine
	p-Toluidine
	3,5-Dichloroaniline
	o-Anisidine
	4-Chloroaniline
	2-Aminonaphthalène
	4-Aminobiphenyle

D'autres métabolites de substances, telles que certains composés organiques volatils, sont susceptibles de se retrouver dans les urines. Il s'agit par exemple des acides t-,t-Muconique ou S-phenylemercapturique pour le benzène (Eikmann et al. 2000), de l'acide mandelique pour le styrène et l'éthylbenzène (Manini et al. 2002), de l'acide phénylglyoxylique pour le phenoxyethanol ou encore des acides phenoxyacetique et methoxypropionique pour le methoxypropanol (Ben-Brick et al. 2004).

II.5.3. Salive

La salive est un fluide biologique excrété par les glandes salivaires (au nombre de trois) situées dans la bouche. Il s'agit d'un liquide composé à plus de 97% d'eau, contenant des électrolytes (Na^+, K^+, Ca^+…), des espèces lipophiles (cholestérol, glycérides, acides gras…), des protéines (donnant la viscosité nécessaire au passage des aliments et protégeant les tissus buccaux), et des enzymes (Caporossi et al. 2010). S'ajoutent à cela des traces de certains composés tel que de l'acide urique, des stéroïdes, des médicaments, drogues ou autres composés (Caporossi et al. 2010), souvent plus lipophiles qu'hydrophiles, passant du plasma à la salive grâce à la forte densité des glandes salivaires en vaisseaux sanguins (Esteban et Castaño, 2009).

Cette matrice est souvent délaissée au profit des autres matrices telles que cheveux, urines ou sang, car elle est réputée ne pas satisfaire aux critères du biomonitoring humain (Angerer et al. 2007). Elle présente pourtant certains avantages et a d'ailleurs été employée pour l'analyse des éléments métalliques, des pesticides, et des PCB, entre autres (Caporossi et al. 2010, Esteban et Castaño, 2009).

Les principaux avantages de la salive sont leur prélèvement non-invasif, simple, ne présentant aucun danger ni pour le donneur, ni pour la personne qui récupère les échantillons. Ces derniers peuvent d'ailleurs être collectés directement par les donneurs sans besoin de supervision. Bien sûr, la salive ne peut être collectée qu'en petites quantités, avec de faibles concentrations d'analytes : il faut donc pour l'analyse utiliser une technique analytique sensible avec une préconcentration de l'échantillon (Caporossi et al. 2010).

II.5.4. Cheveux

La matrice cheveux est, au même titre que les urines, une matrice dont le prélèvement est considéré comme non-invasif. Elle est particulièrement intéressante dans sa collecte, son transport et son stockage. En effet, les cheveux présentent l'avantage d'être simple et peu couteux à prélever en plus de pouvoir être acheminés facilement jusqu'au laboratoire d'analyse par simple courrier postal. Le cheveu permet en outre d'obtenir un profil temporel d'exposition grâce à une analyse de ses différents segments à mettre en rapport avec sa vitesse de croissance (Esteban et Castaño 2009). Ainsi, le cheveu possède les fenêtres de détection les plus grandes, allant de quelques jours à plusieurs mois (Figure I-7).

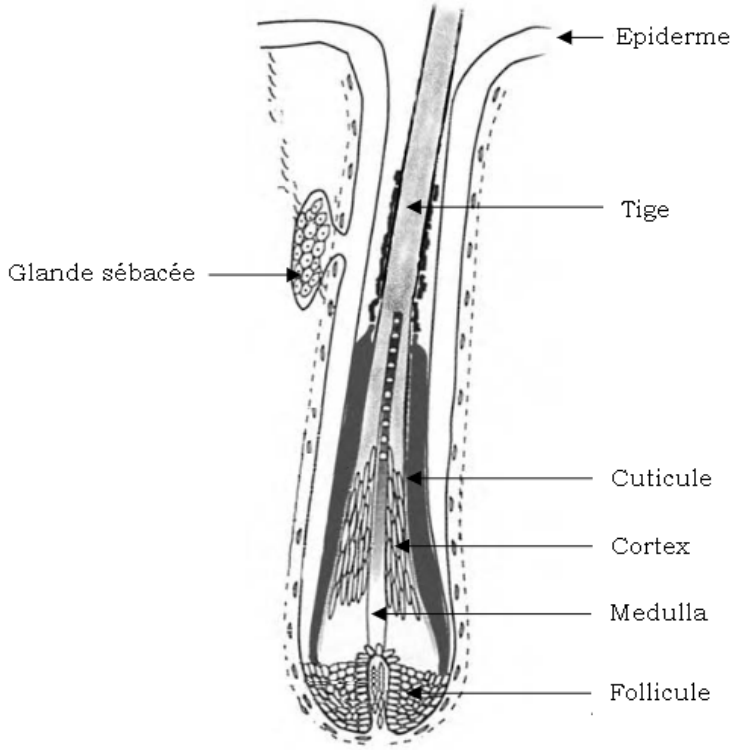


Figure I-8 : Vue en coupe d'un cheveu et de l'épiderme

Le cheveu est constitué de protéines (65 à 95 %), de lipides (1 à 9 %), de pigments tels que la mélanine (0,1 à 5 %), d'éléments divers, de polysaccharides et d'eau. Les cellules formées dans le follicule s'organisent pour donner la tige du cheveu (Figure I-8). Leur activité mitotique et donc la vitesse de croissance du cheveu varie avec la zone de pousse, l'âge, le sexe, la race et les saisons, mais on estime une vitesse de pousse moyenne d'un cheveu entre 0,3 et 0,5 mm/jour.

La principale limitation de cette matrice va être la difficulté de différencier formellement l'exposition aux substances interne ou externe. En effet, la capacité à discriminer les contributions d'une substance assimilée et déposée va dépendre fortement de la préparation de l'échantillon réalisée en amont de l'analyse, et pour laquelle il n'existe aucune procédure standardisée (Angerer et al. 2007). Dans ce domaine, la review de Schramm (2008) reste probablement la plus complète à ce jour, présentant plus de dix années d'études en matière de biomonitoring des polluants organiques dans les cheveux.

La concentration en polluants va également dépendre de la nature même du cheveu. Si le sexe et l'âge ne semblent pas avoir d'effet sur l'incorporation des substances dans les cheveux, la race, la couleur des cheveux et les habitudes de vie (tabagisme par exemple, mais également coloration des cheveux) entrainent des disparités, notamment en raison des différences de concentration de mélanine dans le cheveu, sur laquelle se fixent certaines molécules (Schramm 2008).

Une autre limitation concerne la corrélation entre la concentration mesurée pour un analyte donné dans la matrice et celle obtenue par analyse sanguine par exemple. Notons qu'il a été prouvé que la matrice cheveux peut être avantageusement employée

pour l'investigation des métaux lourds, notamment du mercure sous sa forme de methylmercure qui représente 80% de la quantité de mercure total dans l'organisme (Berglund et al. 2005) et qui ne peut provenir que de l'alimentation (ingestion de poisson contaminé au mercure) (Harkins et Susten, 2002).

En revanche, il n'existe pour le moment que peu de données exploitables en raison d'un manque d'éléments de référence et de procédures standardisées dans le cas d'analytes organiques (Schramm 2008). En cela, Appenzeller et Tsatsakis (2012) posent les bases d'un développement futur de ce mode de biomonitoring humain qui reste à normaliser.

II.5.5. Autres matrices biologiques

D'autres matrices biologiques ont été employées, bien que de manière plus anecdotique, comme par exemple la sueur, les ongles, l'air expiré, les dents de lait ou le lait maternel. Bien souvent, ce sont les matrices biologiques dont le prélèvement est non-invasif qui sont privilégiées pour leur facilité d'accès et leur bonne représentativité pour certains types d'exposition, ce qui n'est pas forcément le cas des matrices citées (Angerer et al. 2007, Esteban et Castaño, 2009).

II.6. Bioaccessibilité

II.6.1. Bioaccessibilité digestive

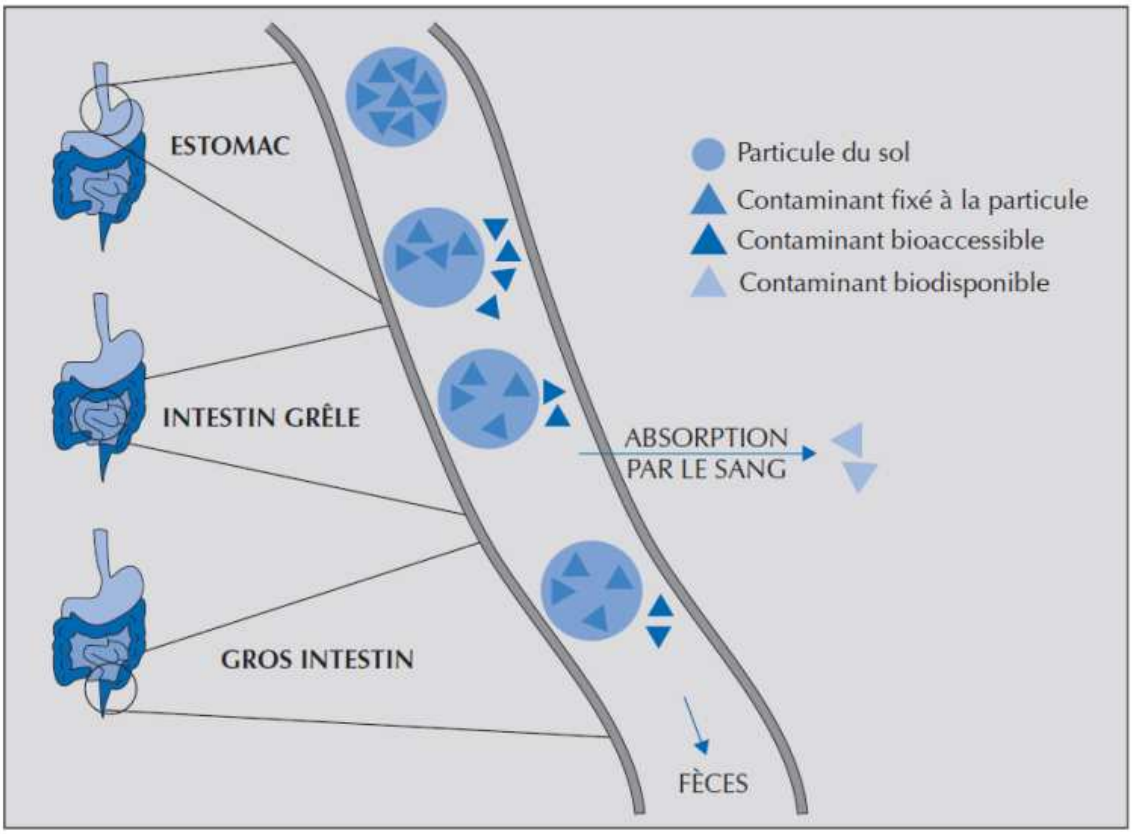


Figure I-9 : Illustration des notions de bioaccessibilité et biodisponibilité (d'après Denys et al. 2009)

La bioaccessibilité peut être définie comme « la fraction d'un composé chimique extraite d'un échantillon au moyen de méthodes in vitro simulant les conditions gastro-intestinales » (Kelley 2002). Plus généralement, la bioaccessibilité désigne la fraction maximale solubilisable d'un composé présent sur une matrice solide dans un système gastro-intestinal synthétique (Collins et al. 2015).

Les tests de bioaccessibilité permettent donc de connaître quel pourcentage des polluants présents sur une matrice (par exemple poussière) peut se retrouver en solution dans les fluides biologiques. A noter que cette désignation ne s'applique pas au sang pour qui on parle plutôt de biodisponibilité. La différence entre les termes bioaccessibilité et biodisponibilité est bien souvent oubliée. Pourtant, ils ne désignent pas la même notion. La Figure I-9 illustre la différence qui existe entre les deux avec l'exemple de l'ingestion d'une particule contaminée issue du sol.

La fraction bioaccessible d'un composé est en théorie inférieure à la quantité totale ingérée. De même, la fraction biodisponible est toujours inférieure à la fraction bioaccessible. La bioaccessibilité permet donc de se rapprocher de la biodisponibilité et ainsi éviter une surestimation des risques liés à l'ingestion de certains polluants (Denys

et al. 2009). Celle-ci peut être calculée en utilisant la relation suivante (Denys et al. 2009):

$$\%Bioaccessibilité = \frac{Quantité\ du\ composé\ mise\ en\ solution}{Quantité\ totale\ du\ composé\ dans\ l'échantillon} \times 100$$

Il existe deux types de protocoles visant à déterminer la bioaccessibilité. Dans un cas, on réalise une extraction des polluants au moyen de solvants dans différentes conditions (micro-ondes, ultrasons…) ou au moyen d'un fluide en phase supercritique (Dean et Ma 2007). Une autre approche est l'approche « Bio-mimétique » ou l'on simule du mieux possible les fluides biologiques en conditions physiologiques (Dean et Ma 2007, Denys et al. 2009).

C'est cette dernière approche qui est devenue la plus répandue en remplacement des tests *in vivo* qui sont couteux et difficiles à mettre en œuvre (Collins et al. 2015, Denys et al. 2009). Le but est donc de s'approcher des processus naturels d'assimilation, en laboratoire. On va donc reproduire les différentes étapes de la digestion (Figure I-10) qui sont le passage par la bouche, ou le matériel ingéré est mastiqué en présence de salive à pH=6,5 avant de passer par l'œsophage pour atteindre l'estomac en quelques secondes. Dans l'estomac, de la pepsine est formée en présence d'acide chlorhydrique (pH<2) et les protéines sont digérées, mais pas les graisses ni les carbohydrates. S'ensuit le passage dans l'intestin grêle (constitué du duodenum, jejunum et ileum) où les graisses, carbohydrates, vitamines, eau et électrolytes sont absorbés sous l'effet d'enzymes digestives produites par le pancréas et de la bile, produite par le foie et stockée dans la vésicule biliaire. Enfin, le gros intestin absorbe eau et électrolytes restants.

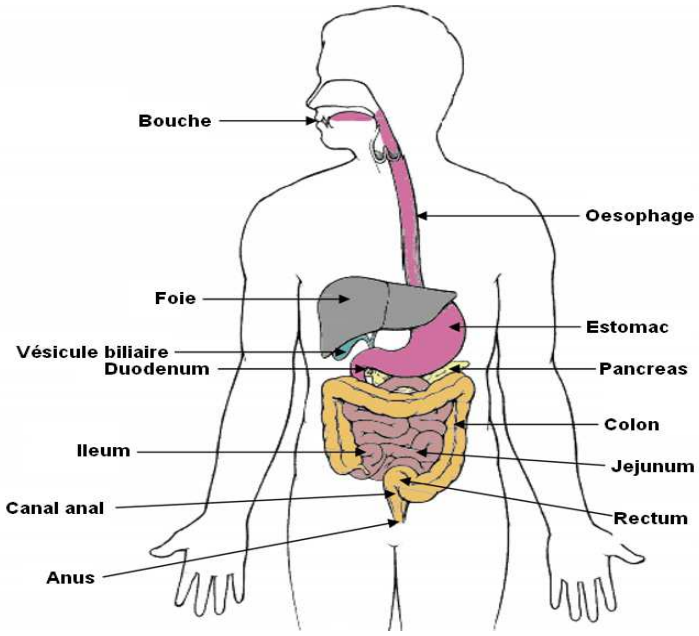


Figure I-10 : Représentation du système digestif humain (Dean et Ma 2007)

Cela permet de poser les points principaux pour un essai de bioaccessibilité qui sont :

- **Température** : Egale à celle du corps humain, soit 37°C.
- **Agitation** : Nécessaire pour recréer les mouvements péristaltiques.
- **Phase buccale** : Mise en contact avec un fluide salivaire à pH=6,5 sur une courte période.
- **Phase stomacale** : Mise en contact avec un fluide gastrique à base d'acide chlorhydrique avec un pH allant de 1 à 4 (Selon que l'on simule la prise d'un repas ou non, respectivement).
- **Phase intestinale** : Mise en contact avec un fluide intestinal de pH allant de 4 à 7,5.

Ces conditions sont généralement respectées, mais d'autres paramètres entrent en jeu. Ceux-ci sont :

- **Ratio solide/liquide** : Celui-ci peut varier de 1:2 à 1:150 g/ml
- **Temps d'incubation** : Pour la phase buccale, celui-ci peut varier entre quelques secondes et 2 minutes. La phase stomacale peut varier entre 1 et 4 heures et la phase intestinale peut varier entre 1 et 5 heures.
- **Simulation de repas** : Il est possible d'ajouter du lait en poudre, de la crème ou de l'huile pour simuler la prise d'un repas.
- **Composition des fluides synthétiques** : De nombreuses compositions existent pour les fluides synthétiques. Le plus souvent, on emploie de l'acide chlorhydrique pour dissoudre de la pepsine à une concentration comprise entre

1,25 et 10 mg/ml pour le fluide gastrique, et de la pancréatine et des sels de bile pour le fluide intestinal.

Un protocole général peut être établi comme montré en Figure I-11.

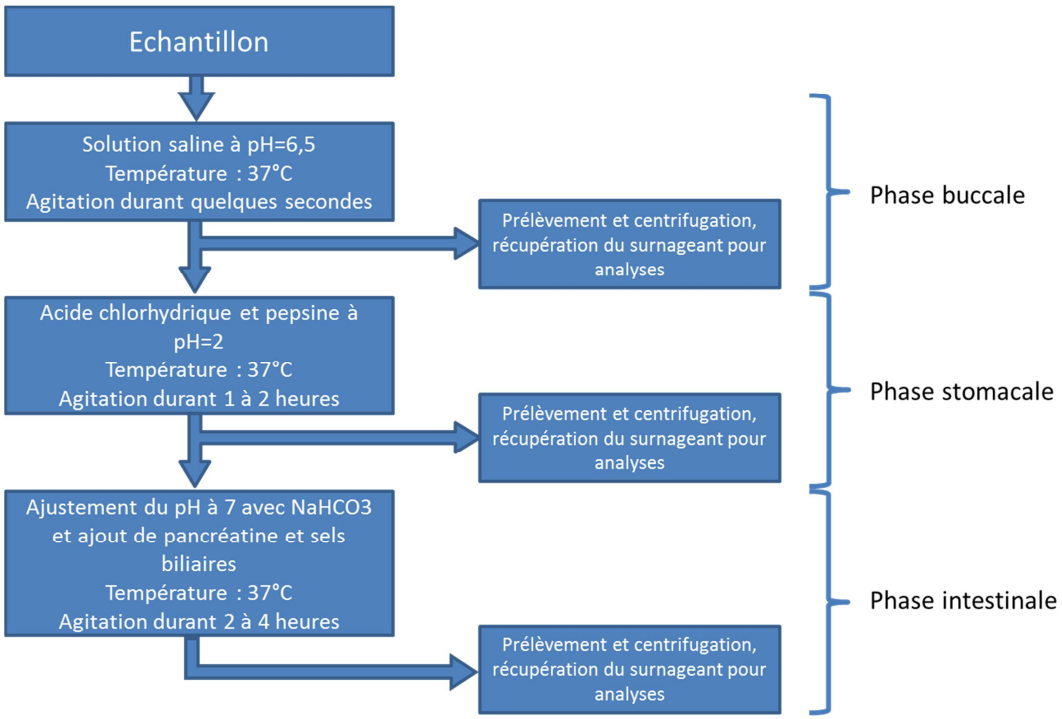


Figure I-11 : Procédure générale d'un essai de bioaccessibilité gastro-intestinale

A noter que la mise en contact avec le fluide salivaire est rarement réalisée en raison du pH presque neutre et du court temps de contact qui mènent à une mise en solution très faible voire inexistante (Collins et al. 2015, Dean et Ma 2007).

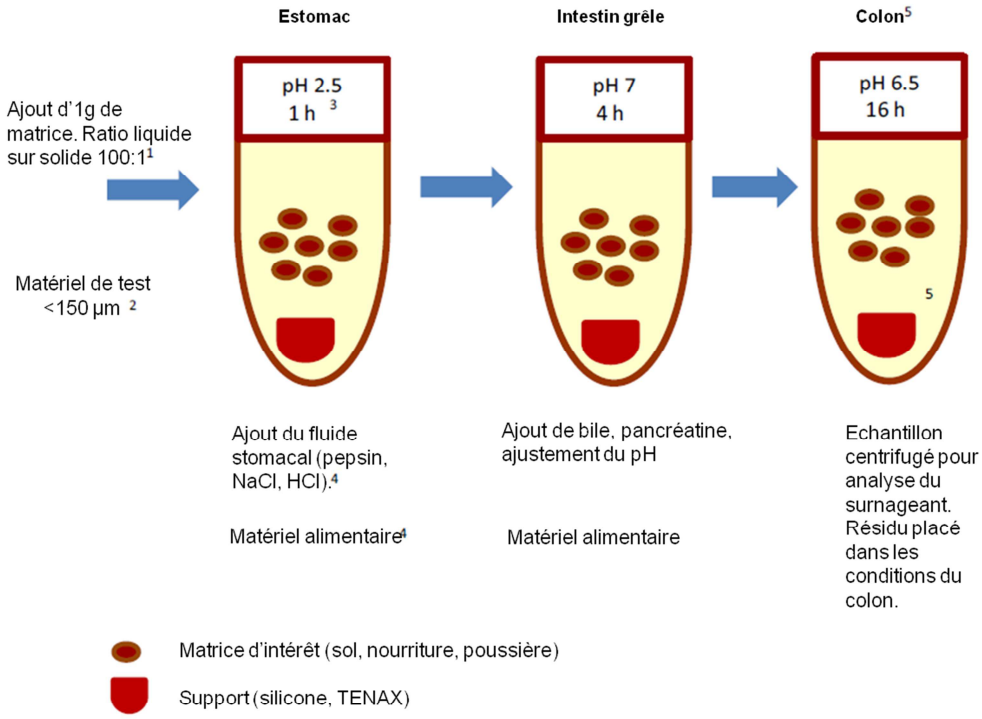
On trouve de très nombreuses méthodes pour réaliser des tests de bioaccessibilité. Le plus souvent, la simulation concerne l'appareil digestif, mais il est possible d'étudier la mise en solution de composés chimiques (polluants ou molécules actives) dans tous les fluides biologiques humains (Marques et al. 2011).

Le groupe BARGE (Bioaccessibility Research Group in Europe) tente d'harmoniser les pratiques relatives aux tests de bioaccessibilité et donne des recommandations pour la réalisation d'un essai. Celui-ci doit ainsi se faire dans les conditions physiologiques en reproduisant au plus près le tractus gastro-intestinal. Les essais dans la salive sont facultatifs. Il est également fortement recommandé de réaliser l'essai dans des conditions de la digestion d'un repas, c'est-à-dire d'ajouter au milieu des composés alimentaires tels que du lait, ou de l'huile. La présence de ceux-ci va permettre une plus grande désorption des polluants, et notamment ceux qui sont lipophiles.

Il est également important que le test de bioaccessibilité soit validé par une comparaison avec des résultats obtenus en menant une étude *in vivo* d'une part, et qu'il donne des résultats répétables et reproductibles d'autre part.

Il n'existe cependant pas encore de protocole défini pour la détermination de la bioaccessibilité, et les résultats obtenus étant très dépendant des conditions de l'expérience, il sera nécessaire d'uniformiser les pratiques avant de pouvoir intégrer la bioaccessibilité dans la comparaison des études d'exposition des personnes pour l'estimation du risque (Denys et al. 2009, Turner 2011).

A ce titre, Collins et al. (2015) proposent un protocole général de réalisation d'un test, suivant les recommandations du BARGE présenté en Figure I-12. Celui-ci se réalise sur lit de TENAX ou silicone pour simuler les parois des organes et dispose d'un compartiment simulant le colon en plus des compartiments stomacal et intestinal.



1. Ce ratio est physiologiquement plausible. De plus hauts ratios seraient plus réalistes, mais mèneraient à des problèmes de détection.
2. Il s'agit de la fraction connue pour coller aux mains et ayant généralement une haute teneur en polluants. De plus petites fractions peuvent conduire à du matériel d'essai insuffisant.
3. pH et durée de l'essai sont physiologiquement réalistes.
4. Un apport de nourriture et une composition chimique appropriés assurent le réalisme du test.
5. Le compartiment « Colon » doté d'un support assure une bonne désorption des polluants et permet la répétabilité du test.

Figure I-12 : Proposition d'un protocole d'essai de bioaccessibilité par Collins et al. (2015)

II.6.2. Autres simulations biologiques

Dans le but de tester la dissolution et le comportement de certaines substances (souvent médicamenteuses) de nombreux fluides corporels synthétiques ont été

développés. Ainsi, il est possible de réaliser des essais de dissolution dans un fluide synovial, ophtalmique, séminal, ou encore dans de la salive artificielle (Marques et al. 2011). En ce qui concerne la bioaccessibilité de polluants (organiques et inorganiques) ce sont souvent les voies buccale et gastro-intestinale qui sont étudiées (Collins et al. 2015) ainsi que la voie pulmonaire, permettant d'étudier la dissolution des polluants inhalés dans les fluides pulmonaires, dont les plus utilisés sont le fluide lysosomal artificiel et la solution de Gamble (ou Gamble modifié) (Marques et al. 2011).

III. Conclusion

Il existe dans la littérature de très nombreuses études portant sur diverses familles de polluants organiques ou minéraux dans toute une variété de matrices. Rare cependant sont les études portant sur plus de deux ou trois familles de composés à la fois, et celle-ci restent très ciblées. L'un des principaux freins de l'analyse multi-résidus reste l'appareillage analytique, qui doit être adapté à la famille de composés recherchés, et il n'est pas rare de voir des analyses réalisées en double ou en triple sur un même échantillon dans des conditions analytiques différentes, ce qui demande plus de temps et impose de disposer d'une plus grande quantité d'échantillon.

La préparation des échantillons eux-mêmes pose parfois le problème de l'incompatibilité entre un traitement nécessaire à l'analyse de certains composés et d'autres qui s'en trouveront inévitablement détruits, ce qui, encore une fois, multiplie le nombre d'étapes avant l'analyse.

Les méthodes de prélèvement, de traitement et d'analyse sont donc nombreuses, et assez rarement harmonisées, ce qui empêche une comparaison directe entre les différentes études.

L'analyse des matrices biologiques présente également des difficultés plus ou moins importantes selon la matrice analysée. Les matrices cheveux et salive restent sans doute les plus simples à collecter et à analyser sans matériel ou traitement particulier.

Références

Abdallah, M.A.-E., Pawar, G., Harrad, S., **2015**. Effect of Bromine Substitution on Human Dermal Absorption of Polybrominated Diphenyl Ethers. Environmental Science & Technology 49, 10976–10983.

Alleman, L.Y., Lamaison, L., Perdrix, E., Robache, A., Galloo, J.-C., **2010**. PM10 metal concentrations and source identification using positive matrix factorization and wind sectoring in a French industrial zone. Atmospheric Research 96, 612–625.

Ali, N., Harrad, S., Goosey, E., Neels, H., Covaci, A., **2011a**. "Novel" brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust: Implications for human exposure. Chemosphere 83, 1360–1365.

American Society for Testing and Materials, **2006**. D54385 Standard practice for collection of floor dust for chemical analysis. Annual Book of Standards, vol. 11.03.

American Society for Testing and Materials, **2006**. D66611 Standard practice for field collection of organic compounds from surfaces using wipe sampling. Annual Book of Standards, vol. 11.04.

Angerer, J., Ewers, U., Wilhelm, M., **2007**. Human biomonitoring: State of the art. International Journal of Hygiene and Environmental Health 210, 201–228.

Appenzeller, B.M.R., Tsatsakis, A.M., **2012**. Hair analysis for biomonitoring of environmental and occupational exposure to organic pollutants: State of the art, critical review and future needs. Toxicology Letters 210, 119–140.

Arisawa, K., Takeda, H., Mikasa, H., **2005**. Background exposure to PCDDs/PCDFs/PCB and its potential health effects: a review of epidemiologic studies. The Journal of Medical Investigation 52, 10–21.

Bartkow, M.E., Kennedy, K.E., Huckins, J.N., Holling, N., Komarova, T., Müller, J.F., **2006**. Photodegradation of polyaromatic hydrocarbons in passive air samplers: Field testing different deployment chambers. Environmental Pollution 144, 371–376.

Ben-Brik, E., Jérôme, L., Arnaud, I., Yous, S., Labat, L., Haguenoer, J.M., Multigner, L., **2004**. Exposure to glycol ethers in a population of French men evaluated by measurement of urinary alkoxycarboxylic acids. International Archives of Occupational and Environmental Health 77.

Berglund, M., Lind, B., Björnberg, K.A., Palm, B., Einarsson, Ö., Vahter, M., **2005**. Inter-individual variations of human mercury exposure biomarkers: a cross-sectional assessment. Environmental Health 4, 20.

Bornehag, C.-G., Sundell, J., Weschler, C.J., Sigsgaard, T., Lundgren, B., Hasselgren, M., Hägerhed-Engman, L., **2004**. The Association between Asthma and Allergic Symptoms in Children and Phthalates in House Dust: A Nested Case-Control Study. Environmental Health Perspectives 112, 1393–1397.

Bouvier, G., Blanchard, O., Momas, I., Seta, N., **2006**. Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: A French pilot study. Science of The Total Environment 366, 74–91.

Bradman, A., Whyatt, R.M., **2005**. Characterizing Exposures to Nonpersistent Pesticides during Pregnancy and Early Childhood in the National Children's Study: A Review of Monitoring and Measurement Methodologies. Environmental Health Perspectives 113, 1092–1099.

Brody, J.G., Moysich, K.B., Humblet, O., Attfield, K.R., Beehler, G.P., Rudel, R.A., **2007**. Environmental pollutants and breast cancer: Epidemiologic studies. Cancer 109, 2667–2711.

Butte, W., Heinzow, B., **2002**. Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contamination. Environ Contam Toxicol 1–46.

Cao, Z.-G., Yu, G., Chen, Y.-S., Cao, Q.-M., Fiedler, H., Deng, S.-B., Huang, J., Wang, B., **2012**. Particle size: A missing factor in risk assessment of human exposure to toxic chemicals in settled indoor dust. Environment International 49, 24–30.

Caporossi, L., Santoro, A., Papaleo, B., 2010. Saliva as an analytical matrix: state of the art and application for biomonitoring. Biomarkers 15, 475–487.

Chao, H.-R., **2014**. Impact of Brominated POPs on the Neurodevelopment and Thyroid Hormones of Young Children in an Indoor Environment—A Review. Aerosol and Air Quality Research 14, 1321332.

Choi, H., Spengler, J., **2014**. Source attribution of personal exposure to airborne polycyclic aromatic hydrocarbon mixture using concurrent personal, indoor, and outdoor measurements. Environment International 63, 173–181.

Clements, N., Eav, J., Xie, M., Hannigan, M.P., Miller, S.L., Navidi, W., Peel, J.L., Schauer, J.J., Shafer, M.M., Milford, J.B., **2014**. Concentrations and source insights for trace elements in fine and coarse particulate matter. Atmospheric Environment 89, 373–381.

Cohn, B.A., Wolff, M.S., Cirillo, P.M., Sholtz, R.I., **2007**. DDT and Breast Cancer in Young Women: New Data on the Significance of Age at Exposure. Environmental Health Perspectives 115, 1406-1414

Colborn, T., **2006**. A Case for Revisiting the Safety of Pesticides: A Closer Look at Neurodevelopment. Environmental Health Perspectives 114, 10–17.

Collins, C.D., Craggs, M., Garcia-Alcega, S., Kademoglou, K., Lowe, S., **2015**. "Towards a unified approach for the determination of the bioaccessibility of organic pollutants." Environment International 78, 24–31.

Dean, J.R., Ma, R., **2007**. Approaches to assess the oral bioaccessibility of persistent organic pollutants: A critical review. Chemosphere 68, 1399–1407.

De Cock, M., de Boer, M.R., Lamoree, M., Legler, J., van de Bor, M., **2014**. Prenatal exposure to endocrine disrupting chemicals in relation to thyroid hormone levels in infants–a Dutch prospective cohort study. Environmental Health 13, 106.

Deng, W.J., Zheng, J.S., Bi, X.H., Fu, J.M., Wong, M.H., **2007**. Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China. Environment International 33, 1063–1069.

Denys, S., Caboche, J., Feidt, C., Hazebrouck, B., Dor, F., Dabin, C., Floch-Barneaud, A., Tack, K., **2009**. Biodisponibilité et bioaccessibilité des métaux et metalloïdes des sols pollués pour la voie orale chez l'homme. Environnement, Risques & Santé 8, 433–438.

Dirtu, A.C., Covaci, A., Dirtu, A.C., Abdallah, M., **2013**. Advances in the sample preparation of brominated flame retardants and other brominated compounds. TrAC Trends in Analytical Chemistry 43, 189–203.

Edwards R.D., and Lioy P.J., **2000**. The EL sampler: a press sampler for thequantitative estimation of dermal exposure to pesticides in house dust. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 9, 521–529

Eikmann, T., Eikmann, S., Go¨en, T., **2000**. Benzol-Exposition und Risikoabschätzung. Umweltmed. Forsch. Prax. 5,309–318.

Esteban, M., Castaño, A., **2009**. Non-invasive matrices in human biomonitoring: A review. Environment International 35, 438–449.

Fang, G.-C., Chang, C.-N., Chu, C.-C., Wu, Y.-S., Fu, P.P.-C., Yang, I.-L., Chen, M.-H., **2002**. Characterization of particulate, metallic elements of TSP, PM 2.5 and PM 2.5-10 aerosols at a farm sampling site in Taiwan, Taichung. Science of the Total Environment 308, 157–166.

Fernández Espinosa, A.J., Ternero Rodríguez, M., Barragán de la Rosa, F.J., Jiménez Sánchez, J.C., **2002**. A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. Atmospheric Environment 36, 773–780.

Fromme, H., Lahrz, T., Piloty, M., Gebhart, H., Oddoy, A., Rüden, H., **2004**. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). Indoor Air 14, 188–195.

Fromme, H., Hilger, B., Kopp, E., Miserok, M., Völkel, W., **2014**. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs), hexabromocyclododecane (HBCD) and "novel" brominated flame retardants in house dust in Germany. Environment International 64, 61–68.

García, M., Rodríguez, I., Cela, R., **2007**. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples. Analytica Chimica Acta 590, 17–25.

Gil-Moltó, J., Varea, M., Galindo, N., Crespo, J., **2009**. Application of an automatic thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry system for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter. Journal of Chromatography A 1216, 1285–1289.

Górecki, T., Namieśnik, J., **2002**. Passive sampling. TrAC Trends in Analytical Chemistry 21, 276–291.

Graney, J.R., Landis, M.S., Norris, G.A., **2004**. Concentrations and solubility of metals from indoor and personal exposure PM2.5 samples. Atmospheric Environment 38, 237–247.

Harkins, D.K., Susten, A.S., **2002**. Hair Analysis: Exploring the State of the Science. Environmental Health Perspectives 111, 576–578.

Harrad, S., Laurie, L., **2005**. Concentrations, sources and temporal trends in atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in a major conurbation. Journal of Environmental Monitoring 7, 722.

Harrad, S., Hazrati, S., Ibarra, C., **2006**. Concentrations of Polychlorinated Biphenyls in Indoor Air and Polybrominated Diphenyl Ethers in Indoor Air and Dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for Human Exposure. Environmental Science & Technology 40, 4633–4638.

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J., **2007**. Phthalates: Toxicology and exposure. International Journal of Hygiene and Environmental Health 210, 623–634.

Ionas, A.C., Covaci, A., **2013**. Simplifying multi-residue analysis of flame retardants in indoor dust. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 93, 1074–1083.

Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S., Harrad, S., **2007**. Concentrations and Chiral Signatures of Polychlorinated Biphenyls in Outdoor and Indoor Air and Soil in a Major U.K. Conurbation. Environmental Science & Technology 41, 2153–2158.

Kang, Y., Wang, H.S., Cheung, K.C., Wong, M.H., **2011**. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in indoor dust and human hair. Atmospheric Environment 45, 2386–2393.

Karlsson, M., Julander, A., van Bavel, B., Hardell, L., **2007**. Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. Environment International 33, 62–69.

Kawaguchi, M., Sakui, N., Okanouchi, N., Ito, R., Saito, K., Nakazawa, H., **2005**. Stir bar sorptive extraction and trace analysis of alkylphenols in water samples by thermal desorption with in tube silylation and gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1062, 23–29.

Kelley, M.E. (Ed.), **2002**. Assessing oral bioavailability of metals in soil. Battelle Press, Columbus, OH.

Kolarik, B., Bornehag, C.-G., Naydenov, K., Sundell, J., Stavova, P., Nielsen, O.F., **2008**. The concentrations of phthalates in settled dust in Bulgarian homes in relation to building characteristic and cleaning habits in the family. Atmospheric Environment 42, 8553–8559.

Kolic, T.M., Shen, L., MacPherson, K., Fayez, L., Gobran, T., Helm, P.A., Marvin, C.H., Arsenault, G., Reiner, E.J., **2009**. The analysis of halogenated flame retardants by GC-HRMS in environmental samples. Journal of chromatographic science 47, 83–91.

Komarnicki, G.J.K., **2005**. Lead and cadmium in indoor air and the urban environment. Environmental Pollution 136, 47–61.

Kurt-Karakus, P.B., **2012**. Determination of heavy metals in indoor dust from Istanbul, Turkey: Estimation of the health risk. Environment International 50, 47–55.

Lagalante, A.F., Oswald, T.D., **2008**. Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by liquid chromatography with negative-ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry (LC/NI-APPI/MSMS): application to house dust. Analytical and Bioanalytical Chemistry 391, 2249–2256.

Lewis, R.G., Fortune, C.R., Willis, R.D., Camann, D.E., Antley, J.T., **1999**. Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size. Environmental health perspectives 107, 721–726.

Lewis, R.G., **2001**. Pesticides. Dans : Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F. (Eds.), Indoor Air Quality Handbook. McGraw-Hill, New York, 35.1-35.17.

Lioy, P.J., Freeman, N.C., Millette, J.R., **2002**. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. Environmental Health Perspectives 110, 969–983.

Lioy P.J., Wainman T., and Weisel C.A., **1993**, Wipe sampler for the quantitative measurement of dust on smooth surfaces: laboratory performance studies. Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology 3, 315–330

Mandalakis, M., Tsapakis, M., Stephanou, E.G., **2001**. Optimization and application of high-resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. Journal of Chromatography A 925, 183–196.

Manini, P., Andreoli, R., Poli, D., De Palma, G., Mutti, A., Niessen, W.M.A., **2002**. Liquid chromatography/electrospray tandem mass spectrometry characterization of styrene metabolism in man and in rat. Rapid Communications in Mass Spectrometry 16, 2239–2248.

Marques, M.R., Loebenberg, R., Almukainzi, M., **2011**. Simulated biological fluids with possible application in dissolution testing. Dissolution Technol 18, 15–28.

Mercier, F., Glorennec, P., Thomas, O., Bot, B.L., **2011**. Organic Contamination of Settled House Dust, A Review for Exposure Assessment Purposes. Environmental Science & Technology 45, 6716–6727.

Mercier, F., Glorennec, P., Blanchard, O., Le Bot, B., **2012**. Analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particulate matter by thermal desorption coupled with gas chromatography/mass spectrometry. Journal of Chromatography A 1254, 107–114.

Meyer, I., Heinrich, J., Lippold, U., **1999**. Factors affecting lead, cadmium, and arsenic levels in house dust in a smelter town in eastern Germany. Environmental Research 81, 32–44.

Nazir, R., Shaheen, N., Shah, M.H., **2011**. Indoor/outdoor relationship of trace metals in the atmospheric particulate matter of an industrial area. Atmospheric Research 101, 765–772.

Niu, J., Rasmussen, P.E., Wheeler, A., Williams, R., Chénier, M., **2010**. Evaluation of airborne particulate matter and metals data in personal, indoor and outdoor environments using ED-XRF and ICP-MS and co-located duplicate samples. Atmospheric Environment 44, 235–245.

Occupational Safety & Health Administration, **1999**. OSHA Technical Manual (OTM), Section II, Chapitre II : “Occupational skin exposure” (mis à jour le 02/11/2014)

Quirós-Alcalá, L., Bradman, A., Nishioka, M., Harnly, M.E., Hubbard, A., McKone, T.E., Ferber, J., Eskenazi, B., **2011**. Pesticides in house dust from urban and farmworker households in California: an observational measurement study. Environ Health 10, 1–19.

Rakkestad, K.E., Dye, C.J., Yttri, K.E., Holme, J.A., Hongslo, J.K., Schwarze, P.E., Becher, R., **2007**. Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. Journal of Environmental Monitoring 9, 1419.

Ramírez Fernández, M., Wille, S.M.R., di Fazio, V., Gosselin, M., Samyn, N., **2010**. Analysis of amphetamines and metabolites in urine with ultra performance liquid chromatography tandem mass spectrometry. Journal of Chromatography B 878, 1616–1622.

Rasmussen, P.E., Subramanian, K.S., Jessiman, B.J., **2001**. A multi-element profile of house dust in relation to exterior dust and soils in the city of Ottawa, Canada. Science of the Total Environment 267, 125–140.

Riffault, V., Arndt, J., Marris, H., Mbengue, S., Setyan, A., Alleman, L.Y., Deboudt, K., Flament, P., Augustin, P., Delbarre, H., others, **2015**. Fine and ultrafine particles in the vicinity of industrial activities: a review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 45, 2305–2356.

Rowe, M.D., Perlinger, J.A., **2009**. Gas-phase cleanup method for analysis of trace atmospheric semivolatile organic compounds by thermal desorption from diffusion denuders. Journal of Chromatography A 1216, 5940–5948.

Rudel, R., **2001**. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Phthalates, and Phenols. Dans : Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F. (Eds.), Indoor Air Quality Handbook. McGraw-Hill, New York, 34.1-34.26.

Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., **2003**. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. Environmental

Rudel, R.A., Perovich, L.J., **2009**. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. Atmospheric Environment 43, 170–181.

Saffari, A., Daher, N., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Sioutas, C., **2013**. Seasonal and spatial variation of trace elements and metals in quasi-ultrafine (PM0.25) particles in the Los Angeles metropolitan area and characterization of their sources. Environmental Pollution 181, 14–23.

Schramm, K.-W., **2008**. Hair-biomonitoring of organic pollutants. Chemosphere 72, 1103–1111.

Schummer, C., **2010**. Evaluation de l'intérêt de l'échantillonnage passif d'air et des analyses de cheveux dans le biomonitoring de l'exposition humaine aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et aux pesticides. Manuscrit de la thèse soutenue le 21 septembre 2010.

See, S.W., Wang, Y.H., Balasubramanian, R., **2007**. Contrasting reactive oxygen species and transition metal concentrations in combustion aerosols. Environmental Research 103, 317–324.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Xiao, H., **2006**. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. Environmental Pollution 144, 434–444.

Simcox, N.J., Fenske, R.A., Wolz, S.A., Lee, I.-C., Kalman, D.A., **1995**. Pesticides in household dust and soil: exposure pathways for children of agricultural families. Environmental Health Perspectives 103, 1126–1134.

Sjödin, A., Päpke, O., McGahee, E., Focant, J.-F., Jones, R.S., Pless-Mulloli, T., Toms, L.-M.L., Herrmann, T., Müller, J., Needham, L.L., Patterson, D.G., **2008**. Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. Chemosphere 73, S131–S136.

Soto, A.M., Chung, K.L., Sonnenschein, C., **1994**. The pesticides endosulfan, toxaphene, and dieldrin have estrogenic effects on human estrogen-sensitive cells. Environmental Health Perspectives 102, 380.

Stapleton, H.M., Dodder, N.G., Offenberg, J.H., Schantz, M.M., Wise, S.A., **2005**. Polybrominated diphenyl ethers in house dust and clothes dryer lint. Environmental science & technology 39, 925–931.

Strynar, M.J., Lindstrom, A.B., **2008**. Perfluorinated compounds in house dust from Ohio and North Carolina, USA. Environmental science & technology 42, 3751–3756.

Swan, S.H., **2008**. Environmental phthalate exposure in relation to reproductive outcomes and other health endpoints in humans. Environmental Research 108, 177–184.

Toms, L.-M.L., Hearn, L., Kennedy, K., Harden, F., Bartkow, M., Temme, C., Mueller, J.F., **2009**. Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air. Environment International 35, 864–869.

Tran, D.T., Alleman, L.Y., Coddeville, P., Galloo, J.-C., **2012**. Elemental characterization and source identification of size resolved atmospheric particles in French classrooms. Atmospheric Environment 54, 250–259.

Turner, A., **2011**. Oral bioaccessibility of trace metals in household dust: a review. Environmental Geochemistry and Health 33, 331–341.

United States Environmental Protection Agency, **2007**. «A literature review of wipe sampling methods for chemical warfare agents and toxic industrial chemicals».

Van Emon, J.M., Chuang, J.C., **2012**. Development of a simultaneous extraction and cleanup method for pyrethroid pesticides from indoor house dust samples. Analytica Chimica Acta 745, 38–44.

Vorhees, D.J., **2001**. Polychlorinated Biphenyls. Dans : Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F. (Eds.), Indoor Air Quality Handbook. McGraw-Hill, New York, 36.1-36.24.

Wang, D., Atkinson, S., Hoover-Miller, A., Shelver, W.L., Li, Q.X., **2008**. Simultaneous use of gas chromatography/ion trap mass spectrometry - electron capture detection to improve the analysis of bromodiphenyl ethers in biological and environmental samples. Rapid Communications in Mass Spectrometry 22, 647–656.

Wang, Y.Q., Tao, S., Jiao, X.C., Coveney, R.M., Wu, S.P., Xing, B.S., **2008**. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. Environmental Pollution 151, 158–164.

Warhurst, A.M., **1995**. An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols. Friends of the Earth Scotland.

White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P., Parker, M.G., **1994**. Environmentally persistent alkylphenolic compounds are estrogenic. Endocrinology 135, 175–182.

Wilson, N.K., Chuang, J.C., Morgan, M.K., Lordo, R.A., Sheldon, L.S., **2007**. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. Environmental Research 103, 9–20.

Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Lohmann, R., Caba, A., Ruck, W., **2007**. Occurrence and Air−Sea Exchange of Phthalates in the Arctic. Environmental Science & Technology 41, 4555–4560.

Zielhuis, R.L. **1984**. Recent and potential advances applicable of the protection of workers' health - biological monitoring II. Dans : Berlin A., Yodaiken R.E., Henman B.A. 1984. Assessment of toxic agents at the workplace – roles of ambient and biological monitoring. Martinus Nijhoff Publishers, Boston.

Chapitre II : Mise en place des outils de prélèvement, choix des analytes et recrutement des volontaires

I. Planification des campagnes

Dans le but de mettre en évidence une relation entre contamination domestique et contamination personnelle, deux matrices biologiques et deux matrices environnementales sur lesquelles seront réalisées les analyses ont été choisies. Les deux matrices biologiques sont la salive et les cheveux, et les deux matrices environnementales sont l'air et la poussière. Salive et cheveux ont été prélevés sur les habitants du logement. L'air a été échantillonné dans le salon et dans la chambre principale tandis que la poussière a été prélevée dans le salon. Il est vite apparu qu'il fallait limiter les investigations à une dizaine de logements, compromis entre une logistique de collecte raisonnable et une représentativité statistique correcte, afin de rester cohérent vis-à-vis de la charge de travail.

La dizaine de sites est choisie parmi une liste de logements proposés par l'Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique (APPA) et l'Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace (ASPA), idéalement situés aux alentours de Strasbourg. Cela permet d'assurer une certaine homogénéité au niveau des sources de fond régionales et des conditions climatiques, de limiter les temps de transport et donc de favoriser une bonne conservation des échantillons jusqu'au laboratoire. Ces sites ne sont pas nécessairement identiques, et présentent une faible diversité afin d'éviter des cas trop spécifiques/extrêmes et donc de conserver une bonne cohérence des résultats.

Les sites proposés par l'ASPA et l'APPA présentent une problématique de contamination impactant le confort et la santé des résidents, ce qui a mené ceux-ci à contacter ces associations. Bien qu'il soit préférable d'éviter les cas trop spécifiques, des sites présentant une contamination importante par un ou plusieurs composés permettraient de vérifier facilement une corrélation entre les quantités de polluants dans l'environnement intérieur et celles dans le corps humain, d'autant plus que l'exposition à ces polluants sera dans ce cas très probablement exclusivement domestique.

Des maisons individuelles ou appartements situés en zone urbaine ou rurale afin de faire ressortir une certaines diversité des signatures de pollution ont été choisis. Il est important d'évaluer les sources en se basant sur le type de logement, sa constitution, sa localisation, son entretien, la présence de plantes, jardin ou animaux, etc... Ces informations ont été recueillies au moyen d'un questionnaire donné en Annexe I.

Une plaquette explicative contenant quelques photographies des instruments mis en œuvre chez l'habitant et une description du projet permet de répondre aux interrogations des personnes volontaires et de les impliquer un peu plus dans le projet (Annexe II). Une convention établie avec les occupants des logements défini les modalités des prélèvements et rassure les volontaires en garantissant l'anonymisation des résultats (utilisation de codes identifiants uniques).

II. Sélection des composés d'intérêt

Une approche non ciblé de type « screening » n'étant pas compatible avec le but de l'étude, il a fallu choisir un ensemble de composés qui seraient recherchés. Ces composés issus de plusieurs familles ont été choisis parmi les plus retrouvés en air intérieur. Une grande majorité de ces polluants appartient à la famille des perturbateurs endocriniens, mais certains sont également des cancérigènes, avérés ou suspectés.

De manière à pouvoir réaliser des comparaisons, il fallait une grande diversité de composés, aux propriétés et aux sources différentes. Ainsi, plus d'une centaine de molécules ont été choisies parmi les familles des pesticides, des phénols, des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des polychlorobiphényles, des phtalates et des polybromodiphénylethers.

Certains des composés se sont révélés non analysables dans la mesure où une seule technique devait être employée pour un maximum de composés et pour laquelle les conditions étaient par trop drastique pour les molécules les plus fragiles. C'est notamment le cas des PBDE, thermiquement détruits durant l'analyse, donnant une sensibilité médiocre incompatible avec l'analyse de traces. Cette famille a donc été écartée, ainsi que quelques autres composés présentant les mêmes limites.

Après sélection, il reste donc 100 composés qui seront recherchés (Tableau II-1) dont les caractéristiques détaillées sont données en Annexe III. Parmi les pesticides, au nombre de 50, on distingue 24 insecticides et métabolites de ceux-ci, 19 herbicides, 6 fongicides, et un synergisant. Certains de ces pesticides ne sont pas spécifiques de l'air intérieur, mais leur utilisation en Alsace, notamment pour les cultures céréalières ou les vignes, implique la possibilité de leur présence dans les foyers aux abord des champs et vignobles. Pour les 16 HAP, ils appartiennent aux listes de l'US-EPA ou de l'OMS. De même, 22 PCB (Classés CIRC 1 : « Cancérogène pour l'Homme »), 7 phtalates (Connus pour leur action sur le système endocrinien) et 5 alkylphénols ont été choisis car très répandus.

Tableau II-1 : Composés organiques recherchés

-Pesticides

α-HCH	Chlorothalonil	Esbiothrine	o,p'-DDT	Propiconazole
2,4-D	Clopyralid	Flazasulfuron	Oxadiazon	τ-Fluvalinate
2,4-MCPA	Cyphénothrine	Fluroxypyr	p,p'-DDD	Tébuconazole
Acetochlore	Cyprodinil	Imiprothrine	p,p'-DDE	Tetraméthrine
Alachlore	Deltaméthrine	Mecoprop-p	p,p'-DDT	Triclopyr
Aldrine	Dicamba	Métazachlore	Pentachlorophénol	Trifluraline
Alléthrine	Dichlobenil	Metolachlore	Perméthrine	α-cyperméthrine
Bifenthrin	Dichlorprop	Myclobutanil	Picloram	α-Endosulfane
Buprofézine	Dieldrine	o,p'-DDD	Pralléthrine	β-Endosulfane
Butoxyde de piperonyle	Diflufénicanil	o,p'-DDE	Propachlore	γ-HCH

-HAP

Acenaphtène	Benzo(b)fluoranthène	Chrysène	Fluorène
Anthracène	Benzo(e)pyrène	Pyrène	Indeno(1,2,3)pyrène
Benzo(a)anthracène	Benzo(g,i,h)perylène	Dibenzo(a,h)anthracène	Naphtalène
Benzo(a)pyrène	Benzo(k)fluoranthène	Fluoranthène	Phenanthrène

-PCB

PCB 18	PCB 70	PCB 118	PCB 153	PCB 180
PCB 28	PCB 81	PCB 123	PCB 156	PCB 189
PCB 31	PCB 101	PCB 126	PCB 157	
PCB 44	PCB 105	PCB 138	PCB 167	
PCB 52	PCB 114	PCB 149	PCB 169	

-Phtalates

Phtalate BBP	Phtalate DEHP	Phtalate DiBP	Phtalate DMP	Phtalate DPP
Phtalate DBP	Phtalate DEP			

-Phénols

4-nonylphénol	4-octylphénol	Octylphénol diethoxylate	Octylphénol monoethoxylate	Bisphénol A

Quelques éléments métalliques ont également été analysés par l'IMT Lille Douai qui possède l'expérience et le matériel nécessaires : il s'agit de l'Arsenic (As), du Cadmium (Cd), du Cobalt (Co), du Chrome (Cr), du Cuivre (Cu), de l'Etain (Sn), du Fer (Fe), du Manganèse (Mn), du Nickel (Ni), du Plomb (Pb), de l'Antimoine (Sb), du Sélénium (Se), du Titane (Ti), du Vanadium (V) et du Zinc (Zn).

Ceux-ci ont été choisis pour leur appartenance à la famille des métaux lourds, ou éléments traces métalliques. Parmi eux, certains sont classés par le CIRC dans la catégorie 1 « Cancérogène pour l'Homme » : l'Arsenic, le Cadmium et le Chrome (VI). D'autres sont classé dans la catégorie 2B « Probablement cancérogène pour l'Homme » : le Cobalt, le Nickel et le Plomb.

III. Elaboration des questionnaires sur l'habitat et les habitudes de vie

Dans le but de réaliser une analyse statistique des résultats de la campagne, il est nécessaire de pouvoir expliquer les variables quantitatives par certaines variables qualitatives. En effet, il semble pertinent de s'interroger sur l'importation dans le logement de certaines sources de polluants qui est directement reliée à la localisation du logement ou les habitudes de vie de ses habitants. Dans cette optique, un questionnaire portant d'une part sur le foyer et d'autre part sur les habitudes des résidents a été créé puis soumis au panel de volontaires lors de la première visite.

Le questionnaire (Annexe I) a été élaboré en s'inspirant de divers questionnaires de la littérature et avec l'aide de l'ASPA. Les questions sont disposées hiérarchiquement de la plus générale à la plus précise. L'avantage de cette campagne de mesure est qu'elle est à taille humaine, et donc qu'il est possible de poser des questions ouvertes car il n'y aura pas plusieurs centaines de questionnaires à dépouiller. On obtient ainsi plus d'informations qu'avec un simple questionnaire à choix multiples et on peut ajouter régulièrement un espace « précisions » et « remarques » au fil du questionnaire, ainsi qu'un grand espace intitulé « informations complémentaires » à la dernière page.

Le document se divise en cinq parties : la première concerne la civilité et recense nom, prénom, adresse, numéro de contact et adresse e-mail des personnes. La seconde est intitulée « Logement » et les questions concernent le bâtiment proprement dit : le type de logement (appartement ou maison), son âge, si des rénovations ou des travaux ont été réalisés récemment, la surface habitable, le nombre de pièces, les matériaux employés durant la construction, la présence de bois (boiseries, lambris, parquet, poutres…) et la ventilation (naturelle, mécanique…). Un cadre est réservé pour éventuellement situer sur un croquis la disposition des lieux. La partie concernant le logement se termine sur un emplacement réservé aux remarques éventuelles. La troisième partie du document concerne la localisation du logement, s'il est situé dans un environnement rural, urbain ou périurbain, plutôt au centre, près d'une zone industrielle…, et si d'éventuelles sources de polluants se trouvent aux alentours, par exemple champs cultivés, arbres fruitiers, station-service, autoroute… Une question concerne également la densité du trafic routier. Comme précédemment, cette partie se termine par un espace réservé aux remarques éventuelles. La quatrième partie consiste en un tableau à double entrée qui recense pour chaque pièce échantillonnée le temps moyen passé par jour, la fréquence du nettoyage, le type d'aération, les revêtements, la nature du mobilier et des textiles, la présence de plastiques et appareils électroniques, de plantes d'intérieur, d'animaux, l'utilisation de pesticides, d'encens, parfum ou bougies d'intérieur et le type de chauffage et dispositif de cuisson. La cinquième et dernière partie est intitulée « Informations complémentaires » et est réservée aux remarques et précisions éventuelles qui n'auraient pas trouvé leur place dans le questionnaire.

IV. Réalisation des prélèvements

IV.1. Matériel de prélèvement

Le matériel utilisé pour les prélèvements présente l'avantage d'être compact et donc facilement transportable, le tout tenant dans un sac à dos. Un tube Tenax pour l'échantillonnage passif dans son tube de protection en verre ne prend pas plus de place qu'un crayon, et les abris pour Tenax, qui mesurent une dizaine de centimètres pour un diamètre de 7 centimètres au plus large, sont amenés une fois, puis laissés sur place tout au long de la campagne. Tubes Tenax, flaconnage en verre et adsorbant carboné pour le prélèvement de poussière tiennent dans une boite de 15x10x7 cm qui constitue, avec la tête de prélèvement actif, l'ensemble du matériel déployé.

Poussière

La poussière sera prélevée au moyen d'un aspirateur muni d'une tête de prélèvement dans laquelle est placé un adsorbant en carbure de Silicium (SiC) extrudé (Figure II-1). La mousse SiC, initialement employée en tant que support en catalyse, s'avère présenter des propriétés intéressantes pour les prélèvements tant gazeux que particulaires. En effet, ce matériau est une structure combinant macroporosités et mesoporosités avec une structure interne présentant des pores allant de 2 à 50 nm tandis que sa surface présente des pores allant de 510 à 4000 µm. La surface spécifique du SiC est en moyenne de 30 m²/g, ce qui se rapproche de celle de la résine Tenax (35 m²/g).

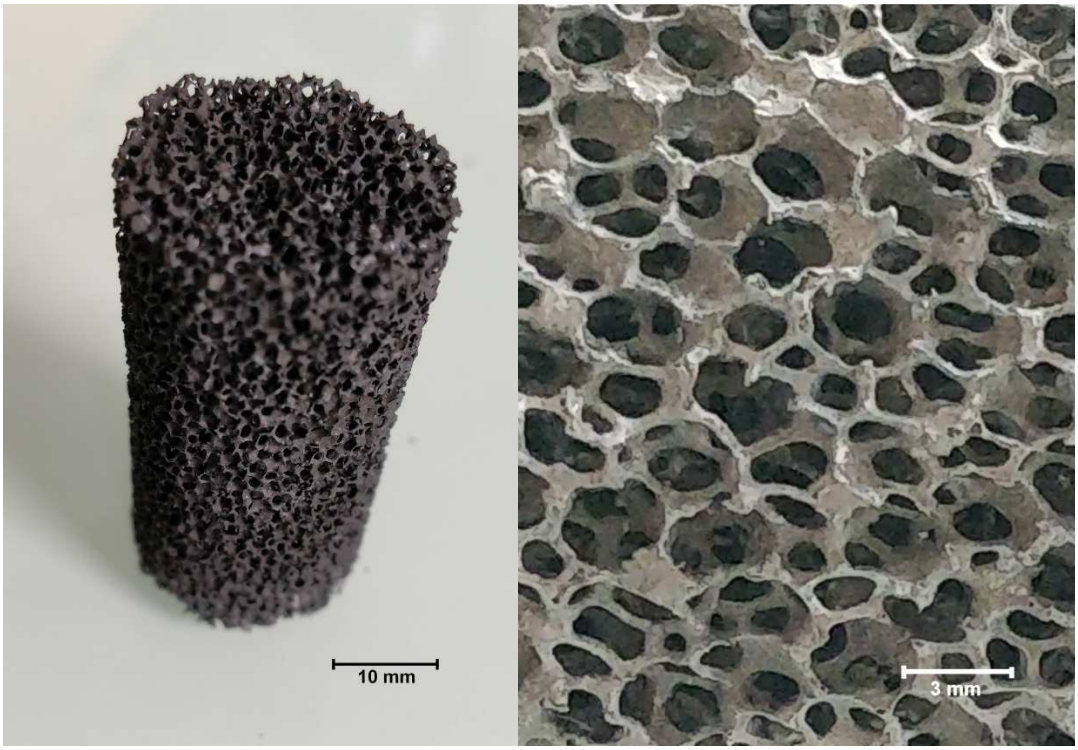


Figure II-1 : Mousse SiC (à gauche) et grossissement de la surface (à droite)

Ce matériau possède également l'avantage d'être très résistant, tant chimiquement que mécaniquement. Il résiste aux hautes températures (au moins 600°C), à l'oxydation (Un mois en chambre d'oxydation à 500°C, 30% vapeur d'eau, 70% air), aux attaques chimiques (acides, bases, solvants) et possède une bonne résistance mécanique, ce qui permet sa manipulation, son utilisation et son extraction sans prendre des précautions particulières.

La tête de prélèvement actif a été développée au laboratoire spécifiquement pour accueillir les mousses carbonées. Elle est constituée d'un corps cylindrique en aluminium afin d'éviter toute contamination par les phtalates. La tête dispose d'un bec biseauté de manière à rendre le prélèvement confortable (Figure II-2). Une réduction du diamètre à l'embouchure permet une augmentation de la vitesse de l'air à l'entrée pour faciliter l'impaction des particules sur la mousse en conservant de faibles pertes de charges lors de l'aspiration.

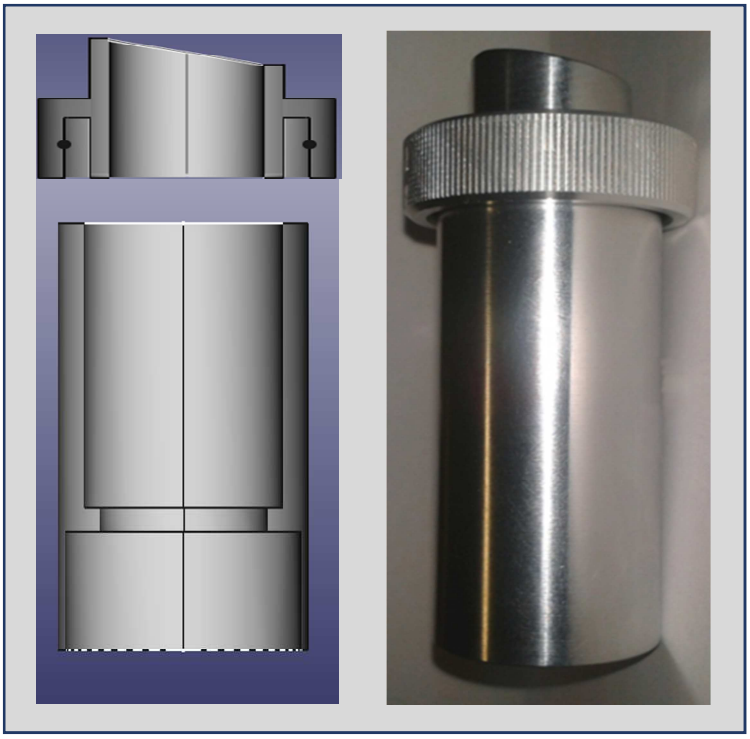


Figure II-2 : Tête de prélèvement pour aspirateur, modélisation (gauche) et prototype (droite)

Le système se place au bout d'un tuyau d'aspirateur au moyen d'un embout en plastique permettant d'adapter le système aux nombreuses marques d'aspirateurs commercialement disponibles. Cela présente l'avantage de rendre n'importe quel aspirateur compatible avec le préleveur, et donc d'éviter au manipulateur la nécessité d'emmener sur le terrain un matériel trop lourd et encombrant. Pour aller encore plus loin, vu le faible encombrement du système et son coût de fabrication réduit, il est permis d'imaginer distribuer ce système au sein d'un kit de prélèvement afin que les personnes participant à une étude de plus grande envergure ou simplement désireuses de réaliser le suivi de la qualité de leur espace de vie puissent prélever elles-mêmes la poussière de leurs logements au moyen de leurs aspirateurs personnels avant d'envoyer le tout par la poste au laboratoire en charge des analyses.

Air

L'échantillonnage de l'air est réalisé au moyen de capteurs passifs contenant une résine de type Tenax. Ces capteurs sont abrités dans des dispositifs suspendus (Figure II-3) permettant une circulation d'air sur le capteur tout en le protégeant des rayons solaires et des courants d'air.

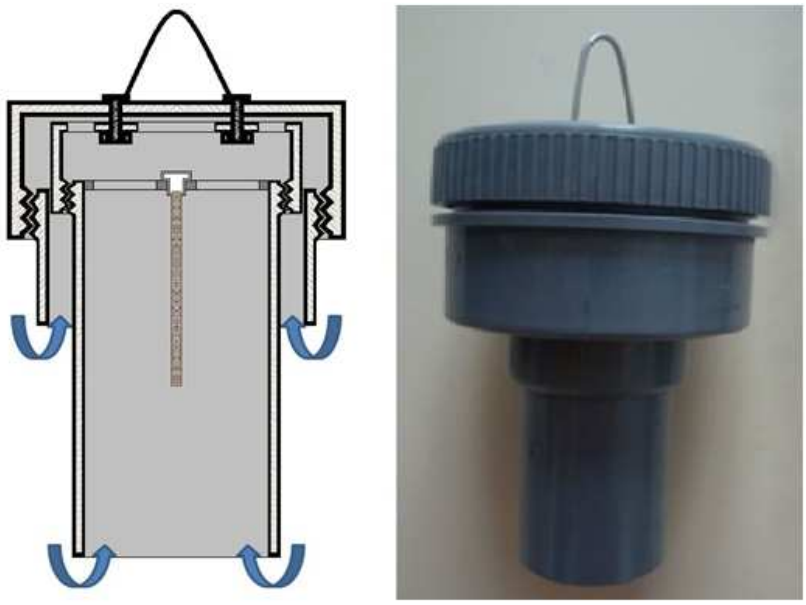


Figure II-3 : Vue schématique (à gauche) et photographie (à droite) d'un abri pour capteurs passifs

Salive et cheveux

La salive est prélevée dans des flacons en verre de 15 mL à col large munis d'un bouchon à vis. Les cheveux quant à eux sont prélevés au moyen d'un ciseau en acier inoxydable et transportés dans un papier d'aluminium.

IV.2. Protocole de prélèvement

Lors de la première arrivée dans le foyer de volontaires, un questionnaire sur l'habitat et les habitudes de vie est rempli de manière à dégager dans un premier temps des sources possibles de polluants, ceci afin de pouvoir expliquer *in fine* certains résultats d'analyse.

Poussière

En ce qui concerne la poussière, des essais de prise de masse de l'adsorbant précédemment décrit ont été réalisés afin d'avoir une idée de la surface qu'il faut aspirer pour avoir une quantité de poussière suffisante aux analyses (Figure II-4). Cette quantité est estimée entre 50 et 100 mg, ce qui représente un ou deux mètres carrés en fonction du revêtement de sol (carrelage, linoléum, parquet…) et de la quantité de poussière. A noter que le parquet donne une grande dispersion, car sa nature (flottant, massif…), sa pose (rainures plus ou moins larges) et les traitements qui lui ont été appliqués (vitrification, cire…) provoquent des disparités dans les masses prélevées. Dans tous les cas, une inspection visuelle sur le terrain de la quantité de poussière recueillie permettra de juger de la surface à aspirer.

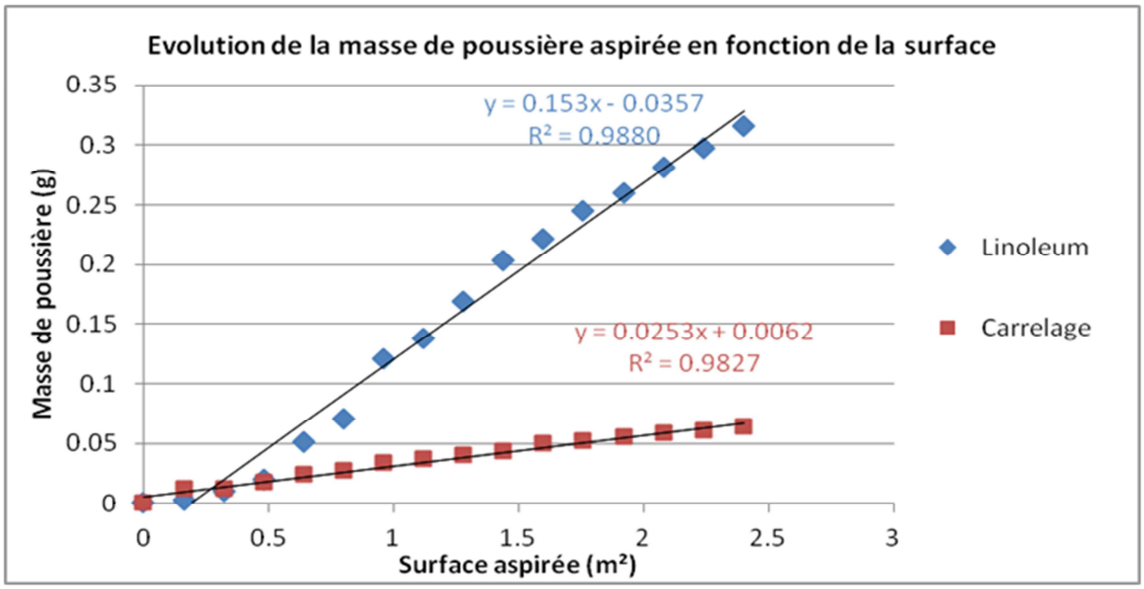


Figure II-4 : Prise de masse de l'adsorbant en fonction du revêtement de sol

La mousse SiC est un cylindre de 5 cm de haut pour un diamètre de 3 cm (découpée au laser) qui se loge parfaitement dans la tête de prélèvement présentée en Figure II-2. Une fois la mousse maintenue par le bec de la tête de prélèvement, cette dernière est adaptée sur l'aspirateur, et une surface connue (1 m²) modélisée par un gabarit gradué placé au sol est aspirée. Un contrôle visuel du sol permet d'estimer la surface nécessaire au prélèvement et de s'assurer qu'aucune grosse particule ne s'y trouve (miettes de pain, caillou…).

Air

La première étape consiste à choisir les emplacements où seront suspendus les abris de capteurs passifs (Wania et al. 2003), de préférence dans un endroit représentatif de la pièce échantillonnée (salon ou chambre), c'est-à-dire dans un endroit ouvert où l'air pourra circuler librement. Ces abris resteront en place pour toute la durée de la campagne, soit une année. Il faut donc choisir un endroit où ceux-ci ne gêneront pas le passage ou les activités habituelles des résidents, généralement un plafonnier, ce qui permet d'exposer les capteurs en hauteur de manière discrète malgré l'esthétique discutable des abris.

Les tubes Tenax pour le prélèvement passif sont exposés durant 14 jours dans leur abri de manière à accumuler efficacement les polluants lors de la circulation de l'air ambiant dans la chambre de l'abri (Figure II-3). Ils sont ensuite ôtés du support, puis enfermés hermétiquement dans des tubes en verre conservés au congélateur à -20°C en attendant leur analyse.

Salive et cheveux

La salive est recueillie dans les flacons en verres directement par les volontaires, à un moment éloigné de la prise de nourriture ou de boisson, généralement le matin. Les flacons sont conservés au réfrigérateur dans un premier temps avant d'être congelés à leur arrivée au laboratoire pour être conservés au congélateur à -20°C.

Les cheveux sont prélevés, à l'arrière du crâne, dans la région occipitale, au plus proche du cuir chevelu. Les prélèvements sont réalisés en dessous de la masse capillaire afin d'éviter de laisser des trous disgracieux dans la coiffure de la personne.

V. Logements retenus

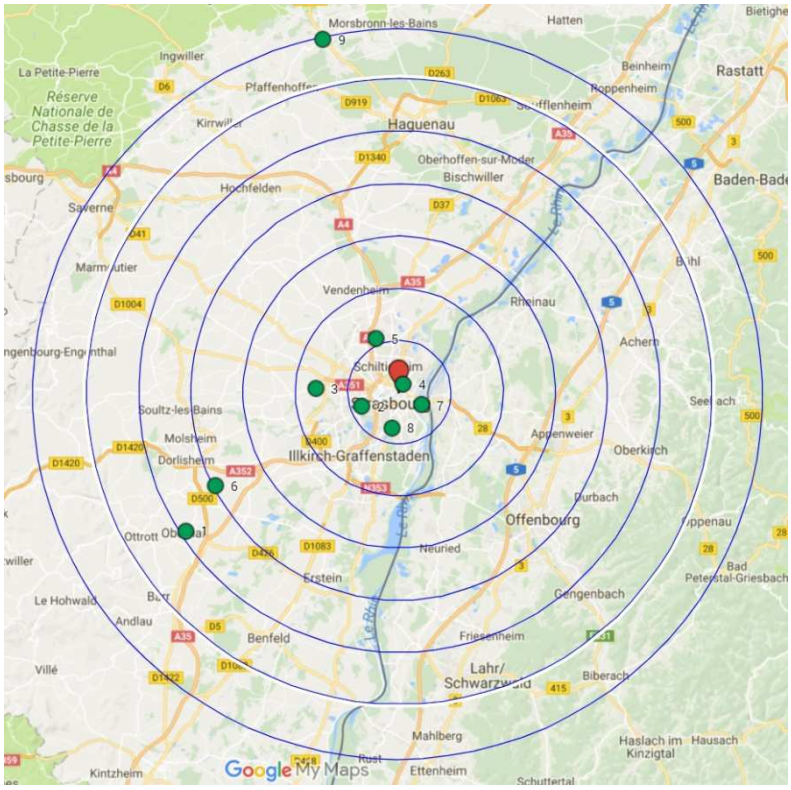


Figure II-5 : Répartition géographique des sites proposés. Le point central (en rouge) représente le laboratoire

Dans un premier temps, 10 logements avaient été retenus, mais l'abandon d'une personne avant même le début de la campagne a porté ce chiffre à 9 logements (Figure II-5). Les caractéristiques de ces logements sont reportées ci-dessous :

<u>Logement n°1</u> :

Type de logement : Maison

Age du bâtiment : 80 ans

Localisation : Urbain

Trafic routier : Dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Oui (Poêle à bois)

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	0	0

Logement n°2 :

Type de logement : Appartement *Age du bâtiment :* 120 ans

Localisation : Urbain *Trafic routier :* Dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Non

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	0	2

Logement n°3 :

Type de logement : Maison *Age du bâtiment :* 31 ans

Localisation : Rural *Trafic routier :* Peu dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Oui (Gaz de ville)

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	2	0

Logement n°4 :

Type de logement : Appartement *Age du bâtiment :* 40 ans

Localisation : Urbain *Trafic routier :* Dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Non

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	0	1
Enfant :	0	0

Logement n°5 :

Type de logement : Maison *Age du bâtiment :* 30 ans

Localisation : Rural *Trafic routier :* Peu dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Oui

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Oui (Bois)

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	1	0

Logement n°6 :

Type de logement : Maison *Age du bâtiment :* 35 ans

Localisation : Rural *Trafic routier :* Peu dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Oui

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Oui (Fioul)

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	1	1

Logement n°7 :

Type de logement : Appartement *Age du bâtiment :* 40 ans

Localisation : Urbain *Trafic routier :* Dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Non

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	0	0

Logement n°8 :

Type de logement : Maison *Age du bâtiment :* 72 ans

Localisation : Urbain *Trafic routier :* Peu dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Non

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	2	1

Logement n°9 :

Type de logement : Maison *Age du bâtiment :* 70 ans

Localisation : Rural *Trafic routier :* Peu dense

Présence de boiseries : Oui

Utilisation de pesticides : Non

Source de combustion (chauffage et/ou cuisson) : Oui (Bois)

Nombre de résidents :	*Homme*	*Femme*
Adulte :	1	1
Enfant :	1	2

L'étude portera donc sur neuf logements dont six sont des logements individuels et trois des appartements. Cinq sont situés en milieu urbain et quatre en milieu rural. Trois logements sont situés dans un environnement où le trafic routier et dense et six dans un environnement où le trafic routier et peu dense. Quatre des logements disposent d'une source de combustion, pour le chauffage, la cuisine ou les deux, et cinq ne possèdent pas de source de combustion dans le logement. On compte dans ces logements 30 personnes, 15 hommes (dont huit enfants) et 15 femmes (dont six enfants).

Avant de poursuivre, il convient d'étudier les résultats des questionnaires afin de discerner les limites des informations qu'ils apportent et de prévoir certains résultats. On remarque tout d'abord que les logements situés en zone rurale ont tous un trafic routier peu dense, ce qui laisse présager d'un futur biais dans les corrélations. Il faudra donc être prudent quant aux conclusions tirées sur la base de la localisation ou du trafic routier. Les logements situés en milieu rural seront plus susceptibles de présenter une

contamination par des pesticides agricoles, et les logements disposant d'une source de combustion seront probablement plus contaminés par les HAP.

VI. Conclusion

Divers composés organiques et des éléments métalliques ont été choisis pour leur occurrence dans les logements français, et certains polluants (pesticides) ont été sélectionnés pour leur forte probabilité de présence locale en raison de cultures particulières à l'Alsace.

L'ASPA a été sollicitée afin de trouver des logements occupés par des habitants volontaires acceptant que l'on vienne effectuer des échantillonnages pendant un an et dans lesquels ont été recueillis régulièrement des prélèvements d'air, de poussière, de cheveux et de salive.

Les personnes ayant répondues favorablement se sont vu remettre une convention définissant les modalités de la campagne, et un questionnaire devant cerner leurs habitudes de vies et les caractéristiques du logement les plus susceptibles d'avoir un impact sur les résultats des analyses.

Références

International Agency for Research on Cancer, International Agency for Research on Cancer (Eds.), **1983**. Polynuclear aromatic compounds: this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans which met in Lyon. Pt. 1: Chemical, environmental and experimental data, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. International Agency for Research on Cancer, Lyon.

International Agency for Research on Cancer, Weltgesundheitsorganisation (Eds.), **2012a**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 100 C, arsenic, metals, fibres, and dusts: this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 17 - 24 March 2009. IARC, Lyon.

International Agency for Research on Cancer, Weltgesundheitsorganisation (Eds.), **2012b**. IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, volume 100 E, personal habits and indoor combustions: this publication represents the views and expert opinions of an IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, which met in Lyon, 29 September - 06 October 2009. IARC, Lyon.

IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Meeting, International Agency for Research on Cancer, **2016**. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y.D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., **2003**. Development and Calibration of a Resin-Based Passive Sampling System for Monitoring Persistent Organic Pollutants in the Atmosphere. Environmental Science & Technology 37, 1352–1359.

WHO, **2002**. Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors: an assessment prepared by an expert group on behalf of the World Health Organization, the International Labour Organisation, and the United Nations Environment Programme. World Health Organization.

Chapitre III : Matériel et méthodes employés pour l'extraction et l'analyse des échantillons – Essais de bioaccessibilité

I. Matériel et méthode employés pour l'extraction

I.1. Matériel employé pour l'extraction des échantillons

Poussière

Figure III-1 : Dispositif d'extraction accélérée par solvant (ASE) (à gauche) et cellule d'extraction (à droite)

Les extractions sont réalisées au moyen d'un appareillage d'Extraction Accélérée par Solvant (ASE 300, Dionex) (Figure III-1). L'échantillon à extraire est placé dans une cellule en acier inoxydable munie d'un filtre en fibre de verre (Whatmann 0,35µm) qui évite que de petites particules ne se logent dans les lignes de solvant. L'échantillon est mis en contact avec un solvant ou mélange de solvants (quatre voies disponibles avec réglage du débit indépendant pour chaque solvant) puis chauffé sous pression à une température variant de 50°C à 250°C. La cellule étant pressurisée, il est possible de chauffer le solvant d'extraction au-delà de sa température d'ébullition. Cela permet de réduire la viscosité du solvant et ainsi d'améliorer sa pénétration au cœur de la matrice, mais également d'améliorer le coefficient de diffusion pour obtenir un transfert de masse plus rapide et donc une extraction plus courte.

Après un temps de contact défini par l'utilisateur entre l'échantillon et le solvant dans ces conditions de température et de pression, la cellule est purgée par de l'azote dans un flacon de récupération. Il est possible de répéter le cycle (remplissage avec du solvant pur, chauffage, contact, purge) jusqu'à 10 fois de manière à augmenter le rendement d'extraction global.

L'appareil dispose d'un carrousel sur lequel peuvent être disposées jusqu'à 12 cellules d'extraction et donc 12 flacons de récupération associés, plus un flacon « poubelle » qui sert au rinçage des lignes de solvant. Il est possible de programmer une séquence de travail de manière très libre, par exemple en utilisant plusieurs méthodes d'extraction successivement sur une même cellule, ou en collectant plusieurs extractions dans un même flacon de récupération.

Cheveux

Les échantillons de cheveux sont extraits par infusion dans de l'acétonitrile à chaud dans une étuve (Memmert) et centrifugés au moyen d'une centrifugeuse (TD-450, Shuke).

Pour l'analyse des éléments métalliques, les échantillons de poussières et de cheveux préalablement extraits de leurs composés organiques sont minéralisés dans un mélange d'acides ultra-pur à chaud et sous pression dans un four micro-onde UltraWave (Milestone).

I.2. Méthodes employées pour l'extraction des échantillons

Poussière

Avant toute première utilisation, les mousses SiC sont lavées avec un mélange de solvants hexane/dichlorométhane 50/50 puis avec de l'acétonitrile 100% (Sigma Aldrich) dans les conditions d'extraction. Elles sont ensuite pesées, puis conservées dans du papier aluminium au congélateur en attendant de servir au prélèvement.

Une fois collectés sur les mousses SiC propres, les échantillons de poussière sont extraits directement sur celles-ci après pesée. Les adsorbants carbonés se logent parfaitement dans une cellule pour ASE en acier inoxydable d'un volume de 34 mL. Le fait que tout l'espace de la cellule d'extraction soit occupé par la mousse SiC permet d'éviter de gâcher du solvant en remplissant des espaces vides. Ainsi, tout le solvant sert à l'extraction et on récupère un extrait plus concentré car non dilué avec un excès de solvant.

L'extraction est réalisée suivant un protocole développé par Schummer et al. (2012) avec de l'acétonitrile 100%. La cellule est remplie de solvant et pressurisée à 103 bar (1500 psi) puis chauffée à 150°C durant 7 minutes. Une fois l'équilibre thermique atteint, le solvant chaud sous pression est laissé en contact avec l'échantillon durant 10 minutes. Lorsque le temps de résidence est écoulé, la cellule est purgée de tout son solvant dans un flacon de récupération par de l'azote (Messer 99,9999%) durant 5 minutes. Ce cycle, du remplissage à la purge, est répété une seconde fois de manière à obtenir une extraction quantitative des composés. L'ajout d'autres cycles d'extraction après le deuxième n'ont pas permis d'obtenir un rendement d'extraction global sensiblement meilleur. C'est donc dans un souci d'économie de solvant et de rapidité d'extraction qu'il a été décidé de conserver deux cycles d'extraction dans le protocole. Dans ces conditions, il est possible de réaliser l'extraction d'un échantillon en environ une demi-heure.

L'opération d'extraction terminée, on collecte dans le flacon de récupération un volume de solvant compris entre 80 et 100 mL. Le protocole prévoyait dans un premier temps une concentration de l'extrait en utilisant un évaporateur rotatif. Néanmoins, même en prenant d'infinies précautions pour ne pas évaporer trop vite, il est apparu que l'emploi de l'évaporation sous vide n'était pas compatible avec les composés

organiques les plus volatils qui avaient tendance à être entrainés avec le solvant. Une méthode plus « douce » par évaporation naturelle sous sorbonne à température ambiante de l'excès d'acétonitrile a donc été utilisée. Concentrer les extraits de poussière ainsi est plus long qu'une évaporation active, mais présente l'avantage de ménager les composés les plus volatils. Il faut environ 5 jours pour obtenir un volume de 1 mL, mesuré à la fiole jaugée, qui est ensuite placé dans un Vial étiqueté au congélateur à -20°C en attendant l'analyse.

Les taux de recouvrement sont calculés comme le rapport entre la quantité analysée et la quantité présente dans l'échantillon. Le taux de recouvrement inclue donc ici rendement d'extraction et recouvrement après évaporation de l'extrait à 1 mL.

Ne disposant pas de matériau de référence comportant tous les composés analysés, c'est cinq mousses SiC couvertes de 300 mg de Silice qui ont été extraites après avoir été dopées à hauteur de 25 ng de chaque composé. La répétabilité de l'extraction est bonne, avec un coefficient de variation maximum de 42% pour le bisphénol A. Les valeurs moyennes des taux de recouvrement sont données pour chaque famille dans le Tableau III-1. L'intégralité des taux de recouvrement est donnée en Annexe IV.

Tableau III-1 : Taux de recouvrement par famille

Famille	Taux de recouvrement minimum (%)	Taux de recouvrement maximum (%)
HAP	34.3	126.7
PCB	59.5	113.4
Phtalates	99.4	122.5
Pesticides	32.8	95.5
Phénols	28.5	54.3

Cheveux

Les cheveux conservés dans du papier d'aluminium sont soigneusement lavés avec de l'eau osmosée dans un premier temps puis avec de l'acétonitrile dans un second temps. Le lavage est effectué de la racine du cheveu vers la pointe en maintenant les cheveux au moyen d'une pince brucelles. Les cheveux sont ensuite mesurés afin de déterminer, à l'aide d'une vitesse de pousse saisonnière moyenne, fixée à 1,5 cm/mois, la longueur correspondante à un mois. La mèche est alors découpée de manière à obtenir des échantillons qui peuvent chacun être reliés à un mois dans la limite de six mois. Au-delà de cette limite, les résultats ne sauraient être considérés comme entièrement fiables dans la mesure où la dégradation du cheveu s'accompagne très probablement de la dégradation des polluants qui y sont incorporés.

Une fois les cheveux lavés et séchés, ceux-ci sont pesés avant d'être découpés le plus finement possible dans de petits flacons hauts. On recouvre alors l'échantillon de 500 µL d'acétonitrile, on bouche les flacons et on les place à l'étuve à 40°C durant 24h. Après ce contact, les flacons sont centrifugés 5 minutes à 3000 tours/min, le surnageant est prélevé et on réitère la même opération. On réunit les surnageants, obtenant ainsi

1 mL d'extrait de cheveux. Une troisième et quatrième étape d'extraction ont été appliquées aux cheveux, mais il s'est avéré que l'analyse des fractions issues de ces extractions n'a rien donné. On considère donc que la quasi-totalité des composés présents dans les cheveux a été extraite durant les deux premières étapes.

Pour l'analyse des éléments métalliques, les échantillons de poussière et de cheveux sont minéralisés à l'aide d'un mélange composé de 2mL d'acide nitrique, 0,3 mL d'acide fluorhydrique et 1mL de peroxyde d'hydrogène au four micro-onde à 220°C sous 35 bars de pression pendant 30 mn. Les solutions de minéralisation sont ensuite reprises dans 50 mL d'eau ultra-pure, puis diluées 2 à 10 fois selon la concentration en éléments métalliques.

II. Matériel et méthodes employés pour l'analyse

II.1. Matériel employé pour l'analyse des échantillons

Les analyses des échantillons sont réalisées au moyen d'une chaine analytique composée d'un appareil de chromatographie en phase gazeuse (GC) et d'un spectromètre de masse en tandem (MSMS). Cette chaine GC-MSMS dispose de deux voies d'introduction des échantillons reposant sur le principe de la thermodésorption par ATD (Automated Thermo-Desorber) ou par fibre SPME (Solid Phase Micro-Extraction).

L'analyse des éléments métalliques dans les échantillons de poussières et cheveux est réalisée au moyen d'une ICP-MS (NeXion 300 X Perkin Elmer) pour les métaux traces et d'un ICP-AES (ICAP 7400, Thermo Fisher Scientific) pour les éléments majeurs (Alleman et al., 2010 ; Tran et al., 2012).

II.1.1. ATD

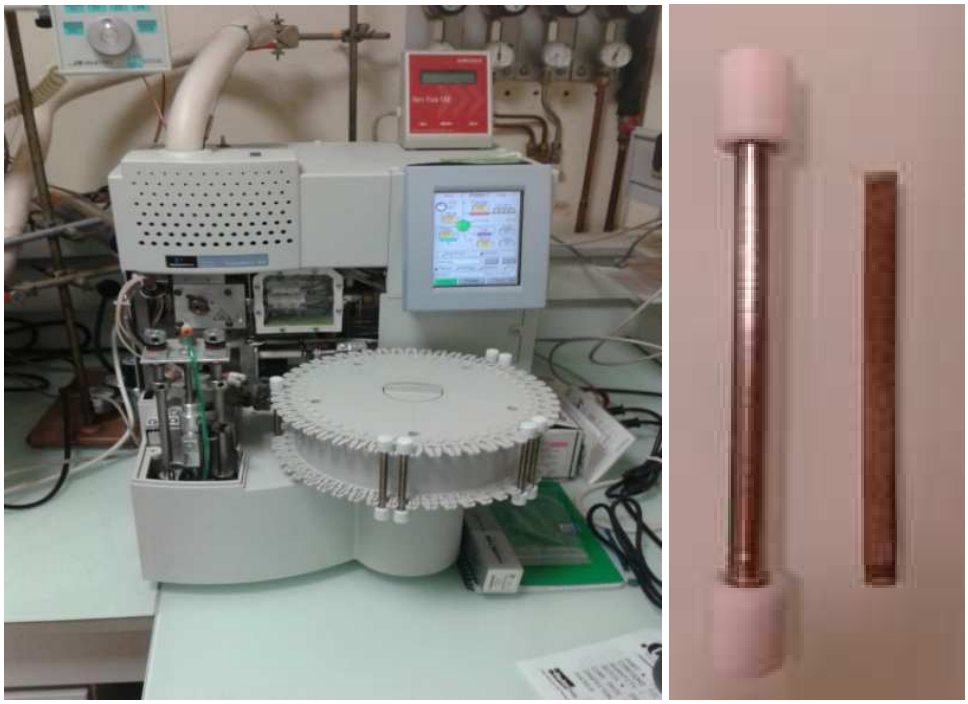


Figure III-2 : Appareillage de thermodésorption (ATD) (à gauche) et tube de thermodésorption et capteur Tenax (à droite)

L'ATD employé est un Turbomatrix 350 de la société Perkin Elmer. Ce modèle est automatisé, ce qui signifie qu'il dispose d'un carrousel sur lequel peuvent être placés jusqu'à 50 tubes de thermodésorption contenant la résine Tenax (Figure III-2). Le principe de fonctionnement de l'appareil repose sur la désorption thermique d'un adsorbant adapté aux hautes températures sous flux d'hélium. Les débits de gaz et les températures des différents éléments sont régulés électroniquement.

Le premier élément du système est le tube en acier inoxydable contenant un maillage du même métal renfermant la résine Tenax (adsorbant) simplifié en « Tube Tenax ». Celui-ci, initialement bouché pour éviter une contamination, est déplacé par un bras mécanique du carrousel vers un dispositif de griffes (*decap*) qui vont ôter les bouchons avant que le tube ne soit placé entre deux tuyaux munis de joints d'étanchéité (*sealer*) de manière à fermer le circuit d'hélium. Une fois le tube Tenax intégré au circuit d'hélium, un gabarit en aluminium chauffé à 250°C maximum par une résistance chauffante est plaqué contre le tube dans lequel passe un flux d'hélium qui entraine les composés désorbés au travers d'une valve multivoies chauffée entre 50°C et 300°C vers un piège froid constitué d'un tube en quartz enchâssé dans un module Peltier permettant d'obtenir des températures jusqu'à -30°C.

Une fois condensés sur le piège froid, et après un temps de désorption suffisant permettant une désorption maximum, les composés sont volatilisés au moyen d'un chauffage « flash » par induction a une vitesse de chauffe pouvant aller jusqu'à 40°C/s. Ils passent en sens inverse dans la vanne multivoies qui les dirige vers une ligne de transfert en silice calorifugée et chauffée jusqu'à 280°C. L'étape de recondensation des

composés sur le piège froid permet d'envoyer dans le système d'analyse toutes les molécules organiques dans un laps de temps relativement court et ainsi de limiter les effets de la cinétique de désorption sur les résultats d'analyse (pics larges, mal résolus, mauvaise reproductibilité…).

II.1.2. SPME

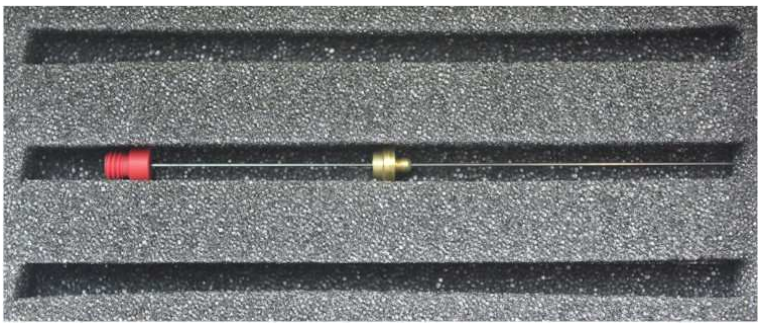


Figure III-3 : Fibre SPME de type PDMS

Les échantillons peu concentrés en polluants dispersés en matrice aqueuse (salive par exemple) sont avantageusement concentrés et introduits dans le système d'analyse au moyen d'une fibre SPME. Il existe une grande variété de fibres SPME présentant des polarités diverses, et la fibre employée dans le cadre de cette étude est la fibre constituée d'une extrémité en silice fondue recouverte de PolyDiMéthyle Siloxane (PDMS) (Figure III-3). Ce greffage est plus apolaire que le PolyAcrylate (PA) et représente un bon compromis pour adsorber efficacement les composés étudiés qui couvrent une large gamme de polarité.

La fibre SPME est mise en contact avec l'échantillon dilué dans de l'eau salée afin de déplacer l'équilibre de partage liquide/solide vers l'adsorption sur le solide. La solution est chauffée sous agitation, et au bout d'un temps défini, la fibre est sortie du liquide puis introduite dans le corps de l'injecteur où la température induit la désorption des composés fixés.

La fibre PDMS doit être conditionnée avant usage en la plaçant dans l'injecteur à 280°C durant 30 minutes. Elle doit ensuite être lavée toutes les deux ou trois injections pour éviter un effet mémoire, surtout dans le cas des HAP qui s'accumulent facilement d'une injection sur l'autre. Le lavage est effectué dans de l'acétonitrile et est suivi d'une désorption thermique, comme pour une analyse classique.

II.1.3. Chaine analytique GC-MSMS

Figure III-4 : Appareillage analytique GC-MSMS

L'appareillage permettant séparation et détection des composés est constitué par le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse de type Trace 1300 (Thermo Scientific) et d'un spectromètre de masse de type ITQ 900 (Thermo Scientific) (Figure III-4). Le système d'analyse dispose de deux voies d'introduction des échantillons : un injecteur split/splitless pour l'emploi d'une fibre SPME comme support d'échantillon, et une ligne de transfert en silice permettant de relier la colonne avec l'ATD.

Le chromatographe en phase gazeuse est équipé d'une colonne Optima XLB (Macherey Nagel) de 60 m, 0,25 mm de diamètre interne et une épaisseur de film de 0,25µm. La phase stationnaire est constituée de 5% Phényl/95% Diméthyl-polysiloxane avec insertion de groupements phényl pour augmenter sa stabilité thermique et eviter le saignement (*bleeding*) de la colonne (qui se traduit par l'apparition de pics parasites issus de la phase stationnaire qui se détruit peu à peu), autorisant le chauffage de celle-ci jusqu'à 340°C en routine et à 360°C brievement.

Le spectromètre de masse utilise la technologie du piège ionique (*ion trap*) avec une source à impact electronique (EI) et permet la réalisation d'analyses en tandem (MSMS) grace à la refragmentation des ions fils des composés par des atomes d'hélium.

II.2. Méthodes employées pour l'analyse des échantillons

Les échantillons sont analysés au moyen d'un unique appareillage composé d'un chromatographe en phase gazeuse et d'un spectromètre de masse. La méthode d'introduction des échantillons sera différente selon la matrice considérée. Ainsi, on

emploie l'ATD pour analyser les échantillons de poussière, d'air et de cheveux, et la fibre SPME pour analyser les échantillons de salive et de bioaccessibilité.

Certains des pesticides que l'on désire analyser ne sont pas analysables directement, et ils nécessitent de passer par une étape de dérivation afin de les rendre plus volatils et plus stables. La dérivation est une réaction de silylation. La molécule réagit avec un agent de dérivation, le N-méthyle-N-(t-butyldiméthylsilyl) trifluoroacétamide (MtBSTFA) suivant l'équation présentée en Figure III-5.

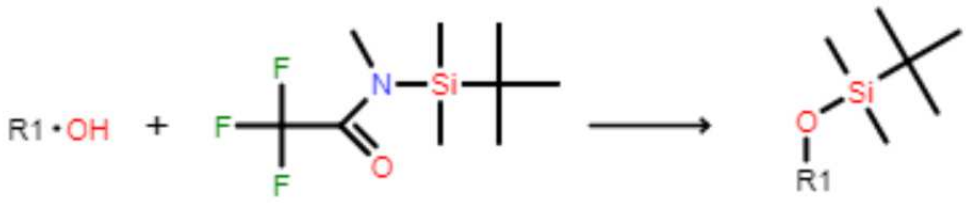


Figure III-5 : Réaction de dérivation par le MtBSTFA

La réaction se fait à chaud, mais il n'est cependant pas nécessaire de la réaliser avant la thermodésorption puisqu'il se trouve que la dérivation à lieu directement au sein du tube lors de sa désorption. Cette fusion de deux étapes permet de gagner du temps et d'éviter des manipulations supplémentaires, parfois sources d'erreurs.

II.2.1. ATD : Analyse des matrices poussière, air et cheveux

Les tubes Tenax employés pour l'ATD sont conditionnés avant toute utilisation par 3h de chauffage à 300°C sous flux d'hélium à 45 mL/min avant d'être stockés dans des tubes en verre hermétiquement fermés au congélateur à -20°C. Ils sont ensuite utilisés soit en capteurs passifs par exposition dans le logement, soit comme support pour les extraits de poussière et de cheveux.

Poussière

Les extraits de poussière se présentent sous la forme d'une solution de 1 mL d'acétonitrile contenant les polluants extraits. On prélève 100 µL de cette solution afin de doper directement un tube Tenax préalablement conditionné. On y ajoute également 10 µL d'une solution à 1 mg/L d'étalons internes (soit 10 ng d'étalons internes) pour pouvoir réaliser la quantification des composés, et 10 µL d'agent de dérivation (MtBSTFA). Les deux dernières solutions sont déposées de manière automatisée, en utilisant un passeur d'échantillons modifié, directement sur la résine Tenax au moyen d'une seringue calibrée de 10 µL. On laisse environ 1 minute aux liquides pour imprégner la résine, puis l'analyse peut débuter.

A titre d'exemple, le chromatogramme présenté en Figure III-6 est le résultat de l'analyse de la poussière récoltée dans une partie du bâtiment abritant le laboratoire longtemps recouverte de bâches plastique pour réaliser des travaux.

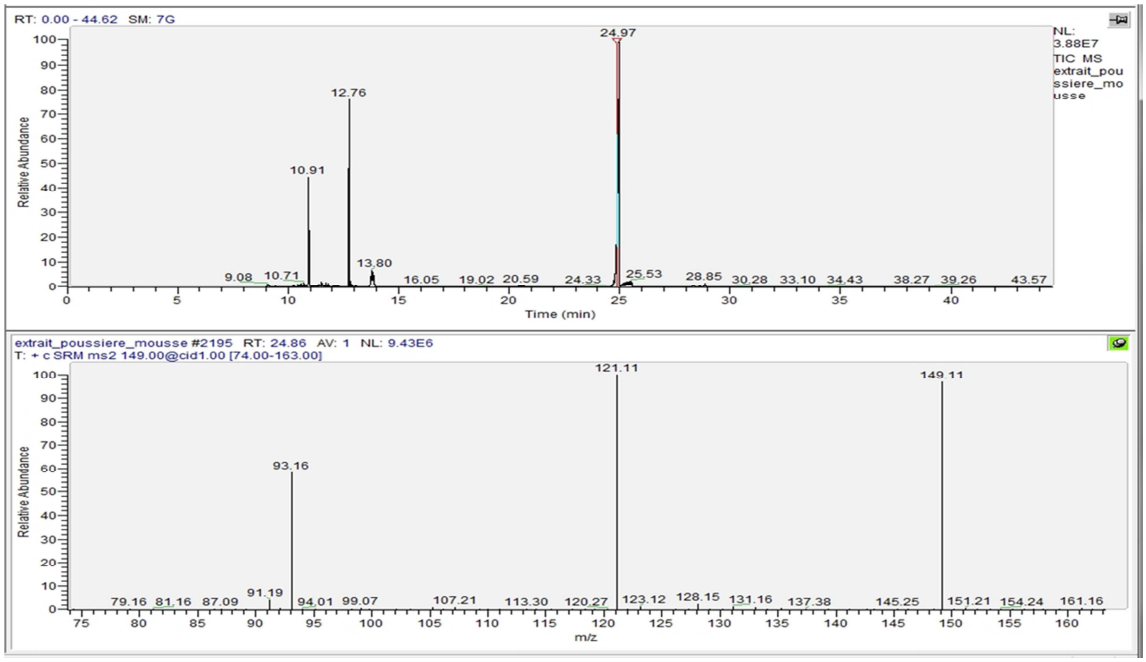


Figure III-6 : Exemple de résultat d'analyse d'une poussière réelle

On distingue quatre pics majoritaires, et le spectre de masse qui accompagne chacun des pics ne laisse aucun doute sur la nature des composés. C'est sans surprise qu'on attribue ces pics aux phtalates les plus employés dans l'industrie plastique. On a le DiEthylPhtalate (DEP) à 10,91 min, le DiButylPhtalate (DBP) à 12,76 min, le DiIsoButylPhtalate (DIBP) à 13,80 min et le plus abondant, le DiEthylHexylPhtalate (DEHP) à 24,97 min. On distingue également de nombreux HAP, quelques PCB et un pesticide en zoomant suffisamment.

Air

Les tubes contenant la résine Tenax préalablement exposés dans leurs abris ne nécessitent pas un traitement important, car il suffit de les glisser dans les tubes de thermodésorption en acier inoxydable avant de les analyser. Comme précédemment, on dope la résine Tenax avec un mélange d'étalons internes, et l'agent de dérivation.

Cheveux

Avant le développement de la méthode d'extraction des cheveux, une tentative d'analyse des cheveux par thermodésorption directe a été effectuée afin d'éviter l'étape d'infusion assez longue. Cette tentative s'est cependant avérée infructueuse car les cheveux se carbonisaient et le chromatogramme issu de l'analyse était si bruité qu'il en devenait impossible d'en sortir une quelconque information.

De la même manière que les extraits de poussière, les extraits de cheveux servent à doper les tubes Tenax à hauteur de 100 µL, puis on y ajoute les étalons internes et l'agent de dérivation. On obtient un chromatogramme propre avec une bonne séparation des pics et présentant une intensité de pic tout à fait correcte compte tenu de la faible masse de matériel impliquée (Figure III-7).

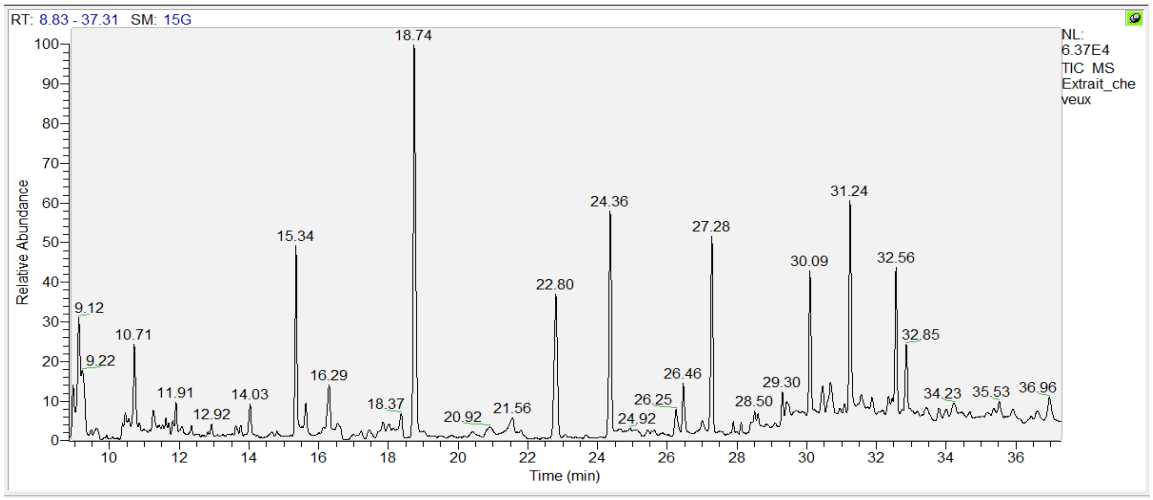


Figure III-7 : Résultat d'analyse de l'extrait de cheveux

Analyse par thermodésorption

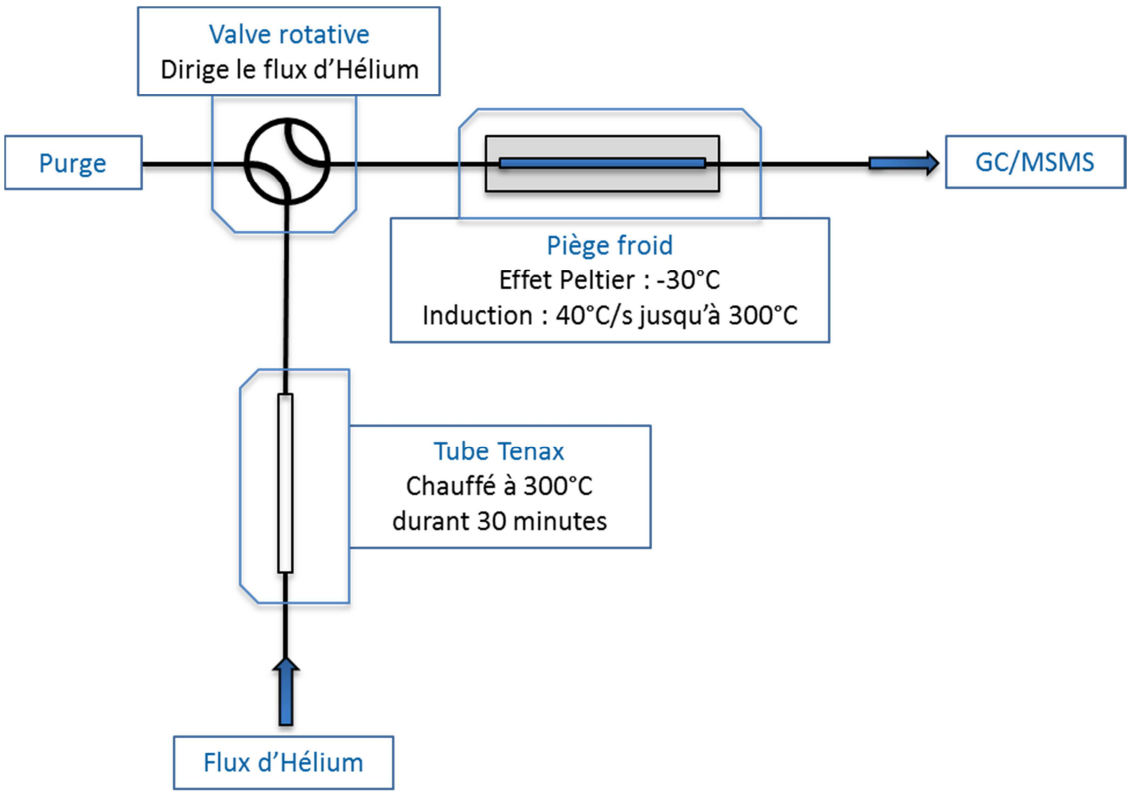


Figure III-8 : Schématisation des étapes de thermodésorption

La méthode de désorption thermique au moyen de l'ATD, inspirée d'une méthode existante (Raeppel et al. 2015), est réalisée en deux étapes schématisées en Figure III-8. Tout d'abord, le tube Tenax est purgé durant 2 minutes en y faisant passer un flux d'hélium avec un débit de 45 mL/min, ceci afin d'éliminer une partie du solvant et de l'humidité qui pourraient perturber la suite de l'analyse. Après avoir été purgé, une vanne rotative modifie le circuit d'hélium en faisant communiquer le tube Tenax avec

un piège froid, qui est un tube en quartz maintenu à -30°C par effet Peltier, et une résistance chauffante vient porter le tube Tenax à 300°C, toujours sous flux d'hélium à 45 mL/min. Les composés qui étaient piégés sur la résine Tenax sont alors désorbés durant 30 minutes et viennent se condenser dans le piège froid.

A la fin de cette étape de thermodésorption, le piège froid est mis en communication avec la ligne de transfert en silice calorifugée et maintenue à 280°C qui va transporter les analytes jusque dans la colonne située dans le four du chromatographe. Le débit d'hélium qui traverse le piège est de 1,2 mL/min et sera conservé durant toute l'analyse, l'ATD régulant le débit de gaz vecteur qui arrive dans la colonne. Le piège froid est ensuite chauffé par induction de -30°C à 300°C à raison de 40°C/s. Il faut donc moins de 10 secondes pour que le tube en quartz contenant les analytes ne soit chauffé à 300°C, justifiant le terme « désorption flash », et est ensuite maintenu à cette température durant 15 minutes. Cette étape de recondensation/désorption sert à s'affranchir en grande partie de la cinétique de désorption des composés sur la résine en injectant tous les polluants en même temps dans la colonne, donnant ainsi des temps de rétention reproductibles.

Afin de gagner du temps, l'ATD permettant de passer des séquences constituées de 50 échantillons au maximum, l'échantillon n+1 est désorbé durant l'analyse de l'échantillon n, ce qui est rendu possible par la séparation physique des lignes de gaz. Ainsi la thermodésorption du tube n+1, qui dure 30 minutes, se déroule en même temps que l'analyse du tube n, qui dure 45 minutes.

II.2.2. SPME : Analyse des échantillons de salive et de bioaccessibilité

La fibre SPME est placée 30 minutes dans le corps de l'injecteur porté à 280°C afin d'être conditionnée pour l'analyse. Cette étape n'est réalisée que lors de la première analyse. Par la suite, la fibre est lavée dans de l'acétonitrile et placée dans le corps de l'injecteur à 280°C durant 15 minutes tous les trois échantillons. Ceci évite un effet mémoire, particulièrement présent pour les HAP en hautes concentrations.

Salive et échantillons de bioaccessibilité

Les échantillons de salive sont décongelés à température ambiante, puis le volume de salive collecté est mesuré à la seringue calibrée, et déposé dans une fiole jaugée de 20 mL. On complète à ce volume avec de l'eau osmosée additionnée de chlorure de sodium (NaCl) à 1,5% massique. On procède de même avec les échantillons issus des essais de bioaccessibilité.

Analyse par fibre SPME

Pour les analyses réalisées en utilisant la fibre SPME, l'ATD est déconnectée de l'ensemble GC-MSMS au profit du passeur d'échantillons équipé d'un portoir de fibre SPME. La fibre est placée dans l'échantillon dilué dans l'eau salée (NaCl 1,5%) et chauffé à 60°C afin d'éviter de dégrader les pesticides avec une température excessive. Une agitation est réalisée au moyen d'un agitateur magnétique pour homogénéiser le milieu. Le temps de résidence de la fibre SPME dans l'échantillon est de 40 minutes. Passé ce temps, elle est déployée dans le corps de l'injecteur dans lequel on aura

préalablement injecté 10 µL de l'agent de dérivation (MtBSTFA) au moyen d'une seringue afin que les vapeurs saturent la chambre de l'injecteur qui, étant placé à 280°C, va servir de milieu réactionnel pour la dérivation *in situ* des analytes. On économise ainsi un temps non négligeable (environ 1 heure par échantillon) et de nombreuses manipulations habituellement nécessaires à la dérivation. La seule contrainte est de se tenir prêt à injecter l'agent de dérivation avant que la fibre ne soit insérée dans l'injecteur, ce qui implique la présence d'un expérimentateur auprès de l'appareillage toute les 45 minutes.

II.2.3. Analyse GC-MSMS

A l' instant où le piège froid est chauffé pour l'ATD, ou que la fibre SPME est déployée dans la chambre de l'injecteur dans le cas de la SPME, un signal électrique est envoyé à l'appareillage GC-MSMS qui débute l'analyse. Le gradient de température (Figure III-9) a été conçu de manière à séparer le plus efficacement possible les composés recherchés, et particulièrement ceux qui présentent les mêmes ions caractéristiques.

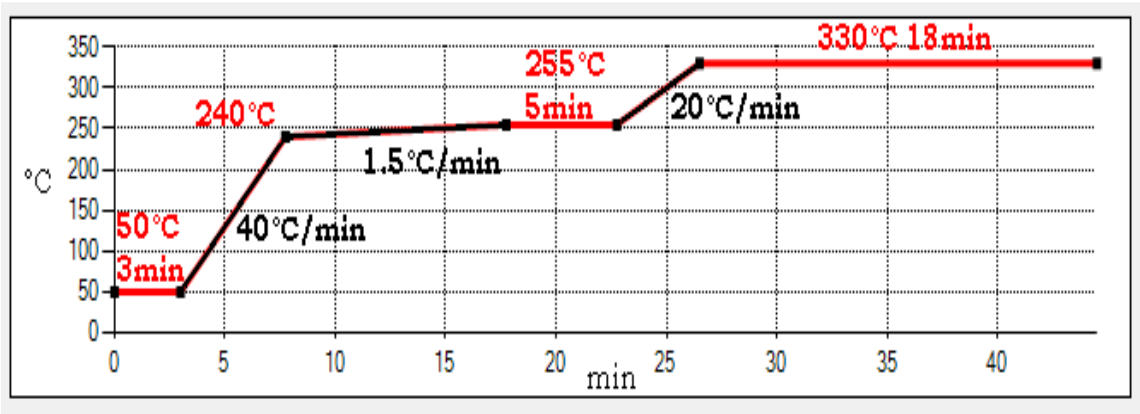


Figure III-9 : Rampe de température du chromatographe

La température du four est maintenue à 50°C durant 3 minutes puis portée à 240°C en moins de 5 minutes au moyen d'une rampe de chauffage de 40°C/min. La pente est alors réduite à 1,5°C/min jusqu'à atteindre la température de 255°C qui est maintenue durant 5 minutes. Une pente de 20°C/min permet alors de porter la température à 330°C pour un dernier pallier d'une durée de 18 minutes. Ce gradient de température (Figure III-9) permet la séparation optimale de tous les composés recherchés en moins de 45 minutes (Figure III-10). En comptant les temps de latence dus au refroidissement en fin d'analyse, la désorption des échantillons et les pauses dans les séquences, le temps d'analyse d'un échantillon est porté à une heure environ.

En bout de colonne, les composés passent dans une ligne de transfert maintenue à 300°C et sont fragmentés dans une source à impact électronique de 70 eV chauffée à 200°C. Afin d'éviter les pics de solvant et d'agent de dérivation, qui se traduisent par une saturation du signal et une usure prématurée du filament de rhénium (source d'électrons), l'acquisition du signal proprement dit n'intervient qu'au bout de 8 minutes après l'injection (le premier composé qui sort de la colonne a un temps de rétention de

9 minutes). Des expériences préliminaires ont été réalisées sur les différentes molécules recherchées en les injectant une par une afin de connaitre leur temps de rétention et l'ion majoritaire issu de la fragmentation. C'est généralement cet ion qui est choisi pour devenir l'ion précurseur de la refragmentation en spectrométrie de masse en tandem. Une table qui recense nom de la molécule, temps de rétention, ion parent (précurseur) et ions fils (issus de la refragmentation) est réalisée et servira de référence au programme de retraitement des résultats (Annexe IV).

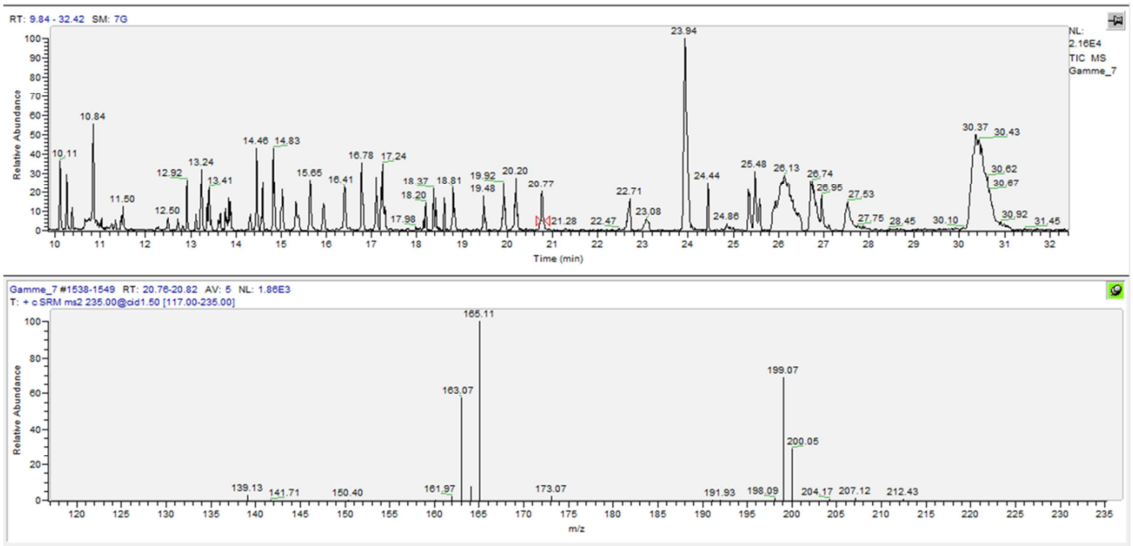


Figure III-10 : Exemple de chromatogramme obtenu avec l'ATD : point de gamme d'étalonnage à 100 ng

On réalise pour la quantification deux gammes d'étalonnage avec les mêmes composés. La première est obtenue en utilisant l'ATD, et servira donc à quantifier les échantillons analysés avec cette technique (poussière, air et cheveux) tandis que la seconde est réalisée avec la fibre SPME pour la quantification des échantillons aqueux (salive et bioaccessibilité). On obtient des droites d'étalonnage de type quadratique (Figure III-11), ce qui s'explique par la cinétique de désorption des composés (en ATD comme en SPME) car les composés les plus volatils ont une courbe qui se rapproche d'une régression linéaire.

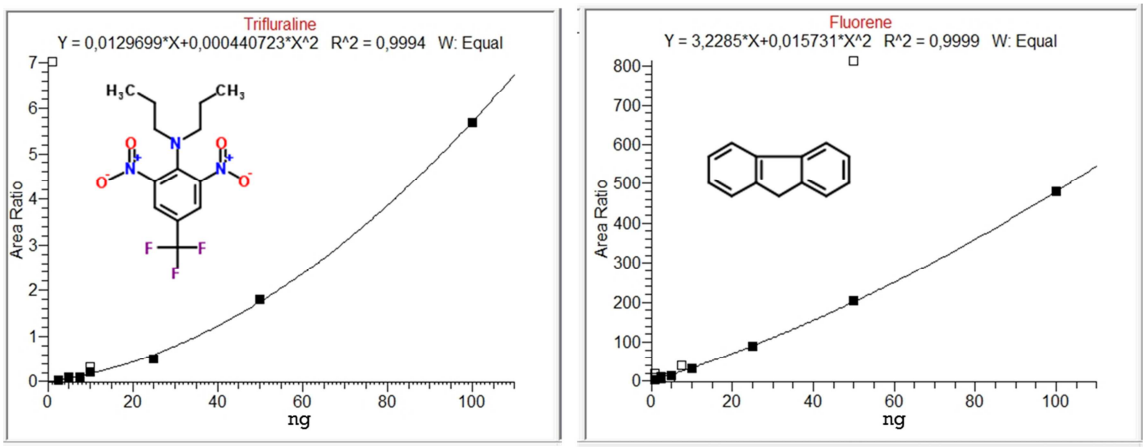


Figure III-11 : Exemples de courbes de calibration pour la Trifluraline (à gauche) et le Fluorène (à droite)

L'étalonnage interne est réalisé en utilisant comme standards internes des composés deutérés (donc inexistants à l'état naturel) de structures identiques ou proches des composés analysés. Ces étalons internes sont le Naphtalène-d8, la Trifluraline-d14, le DDE-d8, le DDT-d8, la Trans-Cyperméthrine-d6, le Nitrophénol-d4 et le phtalate DEHP-d4.

Cette technique analytique a déjà été employée avec succès pour l'analyse des HAP dans l'air et la poussière d'un logement (Sonnette et al. 2016) (Annexe V).

II.2.4. Limites de détection et de quantification

Les limites de detection (LD) et de quantification (LQ) ont été calculées en utilisant une méthode graphique (OIV, 2000) et en appliquant à un blanc d'analyse les relations :

$$LD = 3 \times h \times R$$

$$LQ = 10 \times h \times R$$

Avec :

h : la hauteur maximum du signal égale au dénivellé entre signal maximum et signal minimum dans une fenêtre égale à 20 fois la largeur à mi-hauteur du pic autour de son temps de rétention.

R : le facteur de réponse quantité/signal de l'appareil

Les minima et maxima des LD et LQ pour chaque famille de composés sont donnés dans le Tableau III-2. L'intégralité des valeurs de LD et LQ calculées sont données en Annexe IV.

Tableau III-2 : Extrema des LD et LQ pour les différentes familles de polluants

Famille	LD		LQ	
	Minimum (ng)	Maximum (ng)	Minimum (ng)	Maximum (ng)
HAP	0.03	0.08	0.09	0.25
PCB	0.01	0.03	0.04	0.09
Phtalates	0.03	0.03	0.09	0.09
Pesticides	0.002	0.13	0.007	0.44
Phénols	0.01	0.17	0.04	0.56

C'est pour la famille des pesticides que l'on observe la plus grande variabilité des limites de détection et de quantification. Les limites les plus basses concernent la Trifluraline tandis que les limites les plus hautes sont associées à plusieurs pesticides parmi lesquels se trouvent les pesticides nécessitant une dérivation avant analyse.

III. Simulation des processus biologiques : essais de bioaccessibilité

Dans le but de déterminer la fraction bioaccessible des polluants dans les poussières, des essais de bioaccessibilité digestive ont été menés en mettant en contact une poussière avec des solutions biologiques synthétiques mimant les fluides digestifs humains.

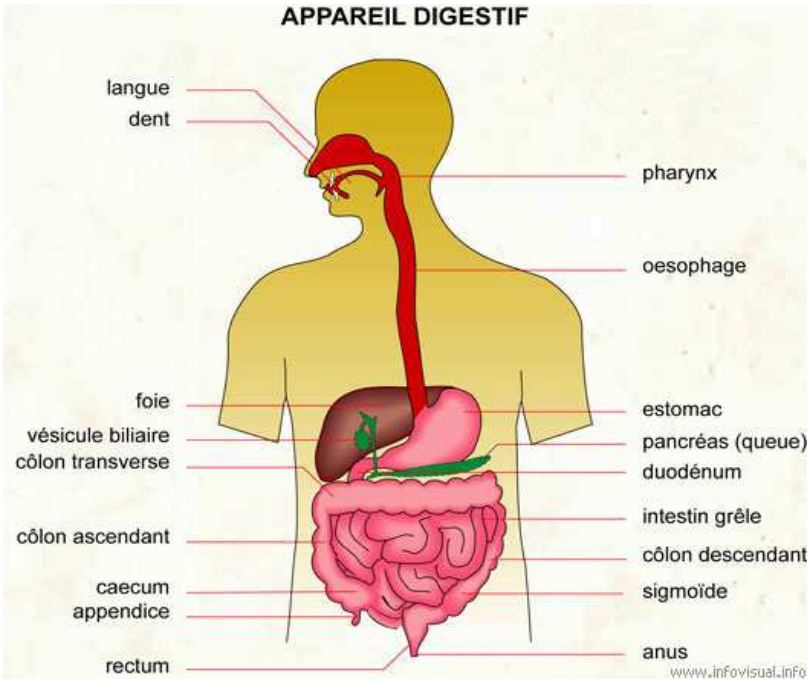


Figure III-12 : Tractus gastro-intestinal

Lors de l'ingestion puis de la digestion, les aliments passent par la bouche, sont entrainés avec la salive jusqu'à l'estomac avant d'atteindre les intestins (intestin et colon) où ils subissent plusieurs transformations successives consistant en une dissolution et une digestion par différentes enzymes pour assimiler les nutriments (Figure III-12). Afin de simuler au mieux et de la manière la plus simple possible toutes ces étapes de digestion, il faut avant tout se placer dans les conditions physiologiques, à savoir à 37°C, sous agitation mimant les mouvements péristaltiques et à l'abri de la lumière.

Réalisation des essais de bioaccessibilité

La digestion se déroule sous agitation à l'abri de la lumière et sous température contrôlée en utilisant le bain marie et l'agitation d'un évaporateur rotatif avec un ballon ovoïde recouvert de papier d'aluminium contenant la solution digestive.

Figure III-13 : Dispositif d'essai de bioaccessibilité

La température (37°C) est réglée sur le bain marie de l'évaporateur rotatif et contrôlée au moyen d'un thermomètre plus précis que la sonde intégrée. Les essais de bioaccessibilité sont répliqués au moyen de deux évaporateurs rotatifs dont la partie servant à la condensation des vapeurs est remplacée ici par un bouchon afin d'éviter tout contact avec le milieu extérieur (Figure III-13). Les solutions successives sont placées dans les ballons qui sont ensuite entourés de papier d'aluminium et placés sous agitation minimale (20 tours/min) dans le bain marie.

La matrice à digérer sera une poussière préalablement analysée et dopée avec une quantité connue de l'ensemble des composés recherchés dans la mesure où aucune poussière ne contient naturellement l'intégralité des composés étudiés.

Dans un premier temps, trois compartiments sont définis qui sont la bouche, l'estomac et les intestins, dont la composition et les conditions sont données ci-dessous.

Salive : Incubation environ 10 sec à T=37°C et pH =6,5

Nom	Formule	Conc.
Chlorure de Potassium	KCl	0.720 g/L
Chlorure de Calcium	$CaCl_2$	0.166 g/L
Chlorure de Sodium	NaCl	0.600 g/L
Phosphate de Potassium	KH_2PO_4	0.680 g/L
Phosphate de Sodium	Na_2HPO_4	0.343 g/L
Hydrogenocarbonate de Potassium	$KHCO_3$	1.500 g/L
Thiocyanate de Potassium	KSCN	0.060 g/L
Citrate de Sodium dihydraté	$C_6H_8O_7$	0.030 g/L

Fluide gastrique : Incubation 2h à T=37°C et pH =1,4

Nom	Formule	Conc.
Chlorure de Sodium	NaCl	2.000 g/L
Acide Chlorhydrique	HCl	7.0 mL/L
Pepsine		3.2 g/L

Fluide intestinal : Incubation 2h à T=37°C et pH =7,0

Ajustement du pH à 7.00 avec de l'hydrogénocarbonate de Sodium, puis ajoût de 0.5 g/L de pancréatine

On prépare 10 mL de salive synthétique dans un erlenmeyer de 20 mL que l'on met en contact avec 100 mg de poussière durant 10 secondes en agitant. A l'aide d'une pipette jaugée, on réalise un prélèvement de 1 mL salive pour déterminer la fraction soluble. La salive synthétique et la poussière restantes sont alors transvasées dans un ballon contenant 100 mL de solution gastrique synthétique maintenue à 37°C dans le bain marie de l'évaporateur rotatif. Toujours à cette température et à l'abri de la lumière, la solution est agitée durant 2h, puis on réalise a la pipette jaugée un prélèvement intermédiaire de 1 mL avant de ramener le pH à la valeur de 7,0 avec de l'hydrogénocarbonate de sodium puis d'ajouter la pancréatine. La solution a désormais la composition d'un fluide intestinal, et on laisse la digestion se poursuivre dans les mêmes conditions que pour la phase gastrique durant 2h. Ce temps écoulé, on réalise un nouveau prélèvement de la même façon que précédemment. Tous les prélèvements effectués sont centrifugés à 2000 tours/min durant 10 minutes, et le surnageant est récupéré puis analysé en SPME. Après analyse d'un échantillon de chaque compartiment, il est possible de déterminer quelle fraction des polluants est solubilisée en comparant avec la teneur totale initiale.

Un deuxième essai de bioaccessibilité a été réalisé dans des conditions légèrement différentes, en ajoutant une phase « colon » et en se passant de la phase buccale, la salive solubilisant extrêmement peu de composés, surement en raison du temps de contact très court. On réalise donc trois étapes de digestion aux travers de trois compartiments : l'estomac, l'intestin et le colon.

Estomac : Incubation 1h à T=37°C et pH =1,4

Nom	Formule	Conc.
Chlorure de Sodium	NaCl	2.000 g/L
Acide Chlorhydrique	HCl	7.0 mL/L
Pepsine		3.2 g/L

Intestin : Incubation 2h à T=37°C et pH =7,0

Ajustement du pH à 7.00 avec de l'hydrogénocarbonate de Sodium, puis ajoût de 0.5 g/L de pancréatine

Colon : Incubation 16h à T=37°C et pH =6,5

Ajustement du pH à 6.50 avec de l'acide chlorhydrique

On prépare 100 mL de solution gastrique synthétique mise sous agitation à 37°C durant 1h à l'abri de la lumière grâce à l'évaporateur rotatif après y avoir ajouté 100 mg de poussière dopée. On réalise un prélèvement intermédiaire de 1 mL à la pipette jaugée avant de ramener le pH à la valeur de 7,0 avec de l'hydrogénocarbonate de sodium puis d'ajouter la pancréatine, comme précédemment. On entre alors dans la phase intestinale de la digestion qu'on laisse se poursuivre durant 2h au bout desquelles on réalise un nouveau prélèvement intermédiaire. Le pH est ensuite ramené à 6,5 avec de l'acide chlorhydrique 32%, et la digestion se poursuit en simulant le compartiment colon durant 16h. Un dernier prélèvement est effectué à l'issue de ce temps, puis les prélèvements sont traités et analysés de la même manière que pour l'essai incluant la salive.

Un dernier test est effectué qui consiste à simplement placer la poussière dopée dans de l'eau osmosée à pH = 6,5 durant 65 h en réalisant des prélèvements à intervalles réguliers afin d'évaluer l'effet des différents sels et enzymes ajoutés aux milieux.

IV. Conclusion

Ce travail novateur a permis le développement d'un protocole particulièrement adaptée ne nécessitant qu'un seul appareillage analytique (GC-MSMS) pour l'analyse de 100 composés organiques en moins d'une heure par échantillon. Différentes matrices sont analysables grâce à l'utilisation de deux techniques différentes d'introduction dans le système chromatographique (ATD et SPME). Ces deux techniques sont basées toutes les deux sur la thermodésorption.

L'ATD d'une part, employée pour les matrices poussière, air et cheveux, permet une introduction automatisée dans le système d'une grande quantité d'analytes, ce qui est rendu possible par la capacité de l'appareil à concentrer une grande quantité d'échantillon lors d'une étape de recondensation d'une part, et par la possibilité de fixer un débit de gaz vecteur assez important d'autre part.

La SPME d'autre part, employée pour la matrice salive et les essais de bioaccessibilité, permet la concentration et l'extraction directe des analytes en milieu aqueux peu concentré. La technique est automatisée, mais la présence d'un manipulateur est néanmoins requise pour l'étape de dérivation pré-injection.

L'extraction des composés de la matrice, nécessaire dans le cas de la poussière et des cheveux, se fait efficacement avec de l'acétonitrile, un solvant peu couteux, peu dangereux, et dont l'impact environnemental est limité.

Références

Organisation Internationale de la Vigne et du Vin (OIV), **2000**, Estimation de la limite de détection et de quantification d'une méthode d'analyse (Résolution oeno 7/2000) OIV-MA-AS1-10. Dans : Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des mouts, Volume 2.

Raeppel, C., Appenzeller, B.M., Millet, M., **2015**. Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA® passive tubes. Talanta 131, 309–314.

Schummer, C., Tuduri, L., Briand, O., Appenzeller, B.M., Millet, M., **2012**. Application of XAD-2 resin-based passive samplers and SPME–GC–MSMS analysis for the monitoring of spatial and temporal variations of atmospheric pesticides in Luxembourg. Environmental Pollution 170, 88–94.

Sonnette, A., Millet, M., Ocampo, R., Alleman, L., Coddeville, P., **2016**. Tenax-TA Spiking Approach of Thermal Desorption Coupled to GC–MSMS for the Quantification of PAHs in Indoor Air and Dust. Polycyclic Aromatic Compounds 1–9.

Chapitre IV : Résultats et traitements statistiques des données

I. Résultats obtenus pour les essais de bioaccessibilité

Les différentes fractions obtenues au cours des essais de bioaccessibilité sont analysées en GC-MSMS par la méthode de la fibre SPME. On observe (Figure IV-1) que chaque passage dans un nouveau compartiment de l'appareil digestif simulé solubilise un peu plus des analytes présents dans la poussière, et ceci grâce à la combinaison du pH et des enzymes et différents sels présents. En effet, l'extraction dans l'eau ultra-pure de la même quantité de poussière et dans les mêmes conditions de température et d'agitation ne permet pas une digestion aussi efficace. L'exemple donné ici concerne deux HAP (Acenaphtène et Fluorène) et deux phtalates (DiIsoButylPhtalate – DIBP et DiPentylPhtalate – DPP) qui appartiennent à deux familles possédant des propriétés physico-chimiques très différentes, notamment du point de vue de la polarité, que l'on retrouve en quantités voisines dans les fluides digestifs, bien que ce ne soit pas le cas dans l'eau ultra-pure.

Les échelles des graphiques présentés en Figure IV-1 sont identiques afin de pouvoir mesurer l'impact des substances présentes dans les fluides impliqués dans la digestion. Les prélèvements dans l'eau ont été réalisés en même temps que le changement de compartiment (1h, 3h puis 19h). La famille des pesticides, quant à elle, n'est pas représentée ici car aucun pesticide n'a pu être retrouvé dans les solutions biologiques synthétiques, de même que les phénols. Loin de signifier que ces composés ne sont pas solubilisés lors de la digestion, cela signifie plutôt qu'ils subissent une dégradation en milieu acide, conduisant à la formation de métabolites qui, dans le cas de la méthode employée, restent invisibles lors de l'analyse. Les PCB ont été retrouvés en quantités extrêmement variables d'un homologue à l'autre. Il faut également envisager l'existence d'un phénomène de compétition à la dissolution entre les différents composés dépendant de leur affinité pour le milieu.

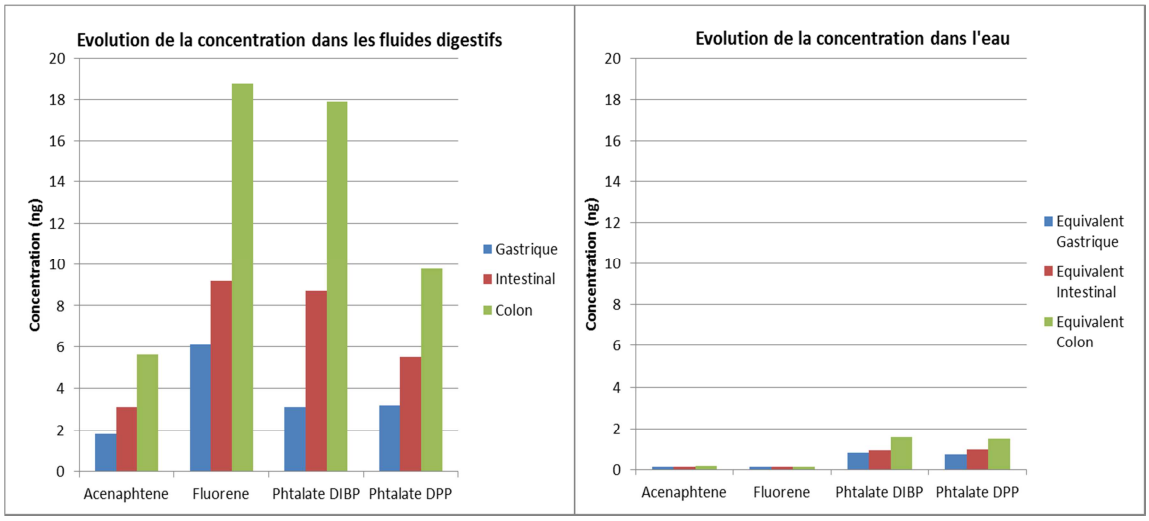


Figure IV-1 : Comparaison des fluides biologiques synthétiques (à gauche) et de l'eau (à droite)

Notons que la polarité des composés a son importance dans la solubilisation dans l'eau seule puisque les phtalates s'y solubiliseront plus volontiers que les HAP. Si on observe l'évolution de la concentration des deux HAP et des deux phtalates dans l'essai de digestion dans l'eau ultra-pure (Figure IV-2), on remarque un maximum de concentration, représenté par un palier dans l'évolution temporelle de la concentration, qui semble être atteint très tôt pour les HAP (environ 1h) tandis que pour les phtalates, il est atteint bien plus tard (environ 20h).

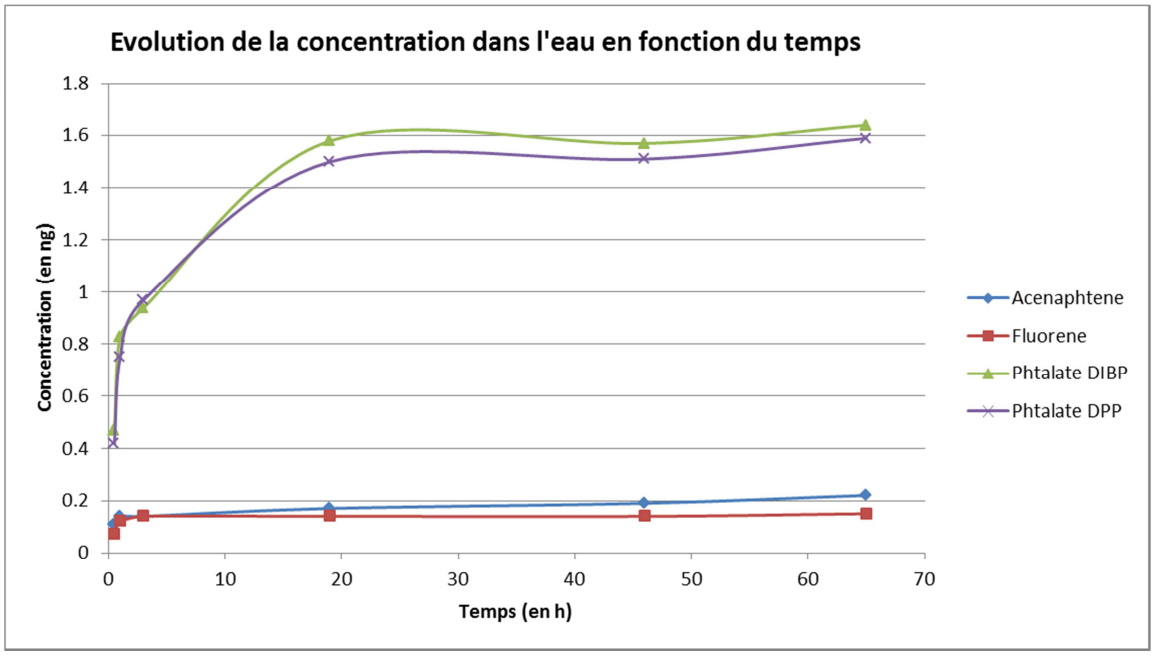


Figure IV-2 : Evolution de deux HAP et deux phtalates dans l'eau au cours du temps

II. Nettoyage de la base de données

Une fois tous les résultats obtenus pour les échantillons, et après vérification des intégrations automatiques (et intégration manuelle si besoin) de tous les pics, les données ont été triées de manière à ne garder que les valeurs les plus représentatives. Ainsi, les analyses qui présentent un problème (aucun signal, signal bruité…), ou les composés absents, en dessous des limites de quantification ou hors gamme ont été supprimés pour ne conserver que les résultats exploitables.

Il apparait malheureusement que la grande majorité des échantillons de salive (plus de 90%) n'ont pas donné des résultats utilisables en raison des faibles volumes recueillis. Cette matrice sera donc laissée de côté pour la suite de l'étude.

Après nettoyage, il reste 237 échantillons, toutes matrices confondues, sur les 249 résultats originaux. Il faut alors assigner à chaque échantillon, repéré par un code dans le rapport d'analyse, son identifiant unique qui regroupera plusieurs informations utiles et permettra une anonymisation des échantillons. Le code échantillon est constitué de la sorte :

[Code foyer][Code personne][Mois][Matrice]

Les foyers sont numérotés de 1 à 9, les codes personnes sont numérotés de 0 à 5 (0 étant le foyer complet et 5 pour le foyer comportant le plus de personnes), les mois sont numérotés de 1 à 12 (Janvier à Décembre) et les matrices sont représentées par AC, AS, P et C, respectivement pour « Air Chambre », « Air Salon », « Poussière » et « Cheveux ». Ainsi le code 030105C représente le prélèvement de cheveux de la personne n°1 du foyer n°3 pour le mois de Mai et le code 080010P représente le prélèvement de poussière du foyer n°8 pour le mois d'Octobre.

Une partie de la base de données utilisée est donnée en Annexe VI à titre d'exemple.

Tous les traitements statistiques ont été réalisés au moyen du logiciel R version 3.4.1 par l'interface graphique RStudio version 1.0.153. Les lignes de script R utilisées pour les traitements statistiques sont données en Annexe VII.

III. Grandes tendances et variations temporelles

Afin de simplifier la lecture, les tendances au sein des familles HAP, phtalates et PCB étant identiques pour tous leurs membres, les contributions de ceux-ci ont été additionnées. On obtient ainsi une moyenne sur tous les logements de la somme des HAP, des PCB ou des phtalates.

Un exemple est présenté en Figure IV-3 pour deux HAP (Fluorène et Benzo(k)fluoranthène) dans l'air de la chambre et l'air du salon. On observe des évolutions semblables, bien que ces deux HAP possèdent des températures d'ébullition différentes (295°C pour le Fluorène et 480°C pour le Benzo(k)fluoranthène).

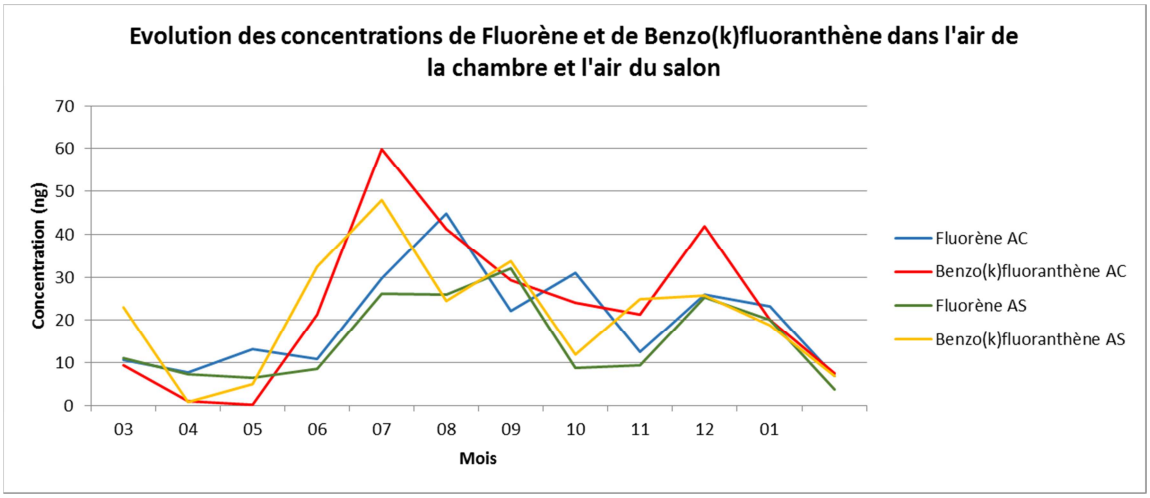


Figure IV-3 : Evolution des concentrations en Fluorène et Benzo(k)fluoranthène dans l'air de la chambre (AC) et l'air du salon (AS)

Bien que les unités des concentrations des composés soient différentes (en ng/tube pour l'air et en µg/g pour poussière et cheveux) il est possible de comparer les évolutions des tendances au cours du temps.

HAP

La poussière ayant été prélevée sur le sol du salon, il semble plus pertinent de comparer l'air de cette pièce (tube Tenax placé 14 jours) avec les résultats des prélèvements de poussière, même si les concentrations des polluants dans l'air du salon et l'air de la chambre suivent généralement les mêmes tendances comme le montre la Figure IV-4.

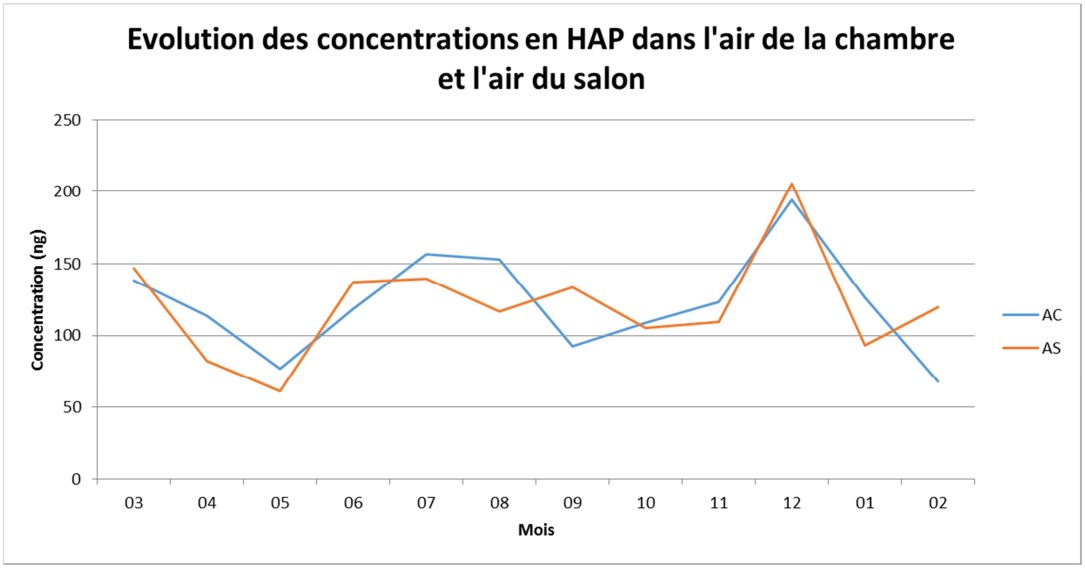


Figure IV-4 : Evolution des concentrations de HAP dans l'air de la chambre (AC) et l'air du salon (AS) au cours du temps

La comparaison des concentrations en HAP dans la poussière et dans l'air du salon avec la température extérieure (Figure IV-5) permet de remarquer que pour les

mois d'été, les teneurs en HAP dans l'air semblent proportionnelles à la température extérieure. De même, si les concentrations dans la poussière restent plutôt constantes, on observe néanmoins une tendance à la baisse durant les mois chauds (Mai à Août), suggérant que la poussière pourrait libérer dans l'air une partie des HAP particulaires lorsqu'il fait chaud. Cet effet de la température n'est observé que durant les mois allant de Mai à Août, ce qui s'explique parce qu'il fait généralement plus chaud dans les logements durant cette période, la température intérieure étant souvent dépendante de la température extérieure, surtout lorsque portes et fenêtres sont ouvertes. Toutefois, l'augmentation de la concentration des HAP durant ces mois peut aussi être imputée à des sources extérieures (trafic routier, barbecues), car l'été est généralement une saison où les fenêtres sont plus fréquemment ouvertes.

De grandes concentrations sont observées également vers Septembre et Octobre, quand la température extérieure passe sous la barre des 18°C, probablement dues à l'utilisation d'un chauffage impliquant une combustion (poêle, cheminée) au sein du logement, ou aux alentours, les sources de HAP étant alors le voisinage. Un pic de concentration est présent au mois de Décembre, probablement dû au nombre de prélèvements limité durant ce mois, car la plupart des volontaires étaient en vacances. Comme la moyenne est effectuée sur un effectif moins important, les grandes valeurs ne sont pas lissées. Une autre explication peut être un dégagement ponctuel de HAP (bougies, feu), ou une combinaison de ces deux raisons lors de cette période festive. Il s'avère que ce pic de concentration provient du logement n°5, qui dispose d'une cheminée. Après entretien avec une personne du logement, ce pic de concentration correspond en fait à un feu de cheminée survenu au mois de Décembre.

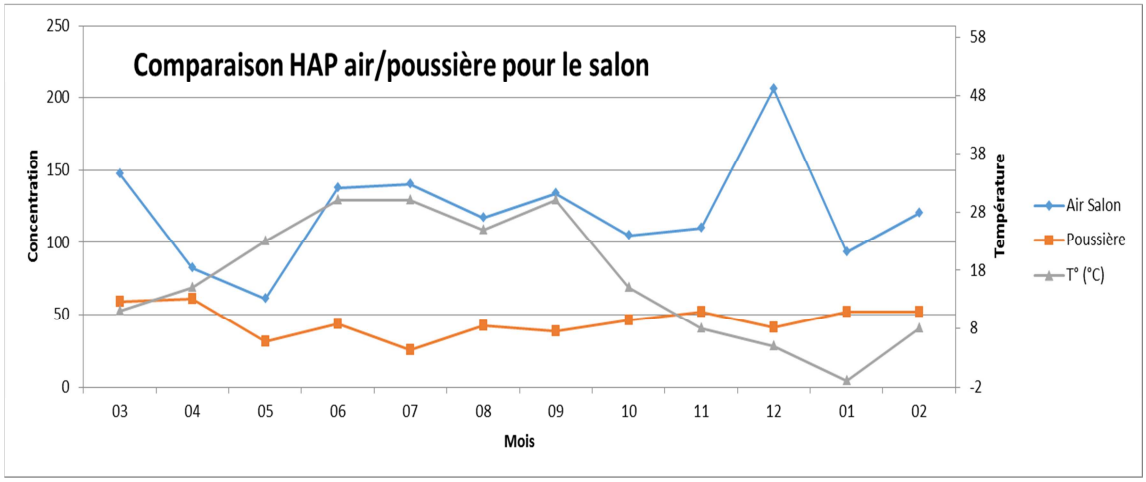


Figure IV-5 : Variations temporelles moyennes des HAP dans l'air du salon et dans la poussière

En observant les concentrations en HAP dans l'air (chambre et salon) et dans les cheveux des résidents (Figure IV-6), on note des similitudes dans les variations, même s'il existe un décalage, explicable par le temps d'accumulation des polluants dans les cheveux et/ou par l'estimation approximative de la vitesse de pousse moyenne des cheveux, induisant un retard de quelques jours sur la date réelle d'exposition.

On pourrait s'attendre à observer des concentrations plus importantes pour le mois de juillet, en regard des concentrations dans l'air à cette période. Outre le décalage mentionné plus haut, il parait normal que les mois d'été ne correspondent pas forcement aux tendances car la plupart des volontaires sont partis en vacances durant cette période, limitant leur exposition aux polluants recherchés dans le contexte de l'étude et qui sont caractéristiques de la vie domestique en Alsace.

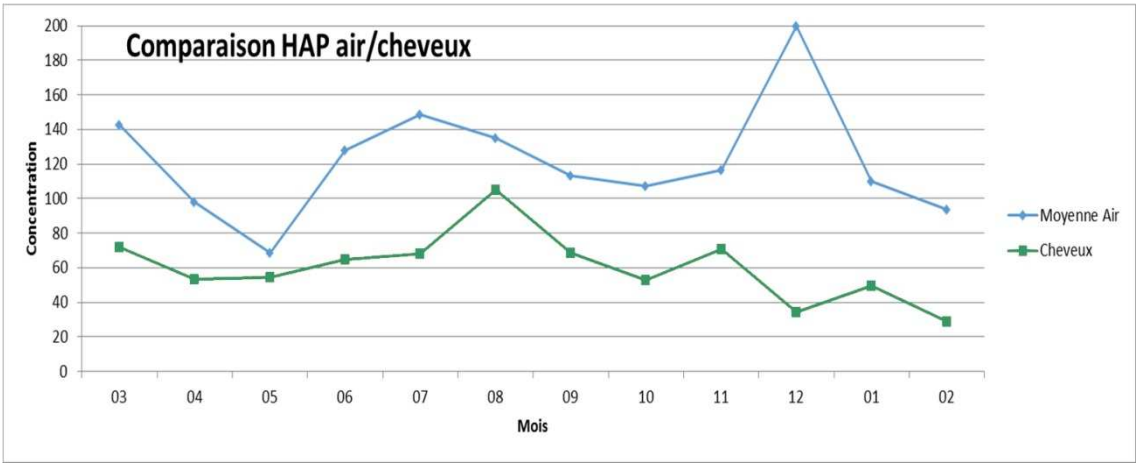


Figure IV-6 : Variations temporelles moyennes des HAP dans l'air et dans les cheveux

PCB

En ce qui concerne les PCB, un des effets remarquables est celui de la température (Figure IV-7). Tout comme pour les HAP, on observe que la concentration des PCB suit l'évolution de la température extérieure durant les mois d'été (fenêtres ouvertes), bien que moins nettement. En revanche, les concentrations dans la poussière ne renvoient pas de tendance particulière, et ne suivent pas celle des concentrations dans l'air, ce qui est expliqué par le caractère volatil des PCB, plus enclins à se retrouver dans l'air qu'à s'adsorber sur les particules de poussière, contrairement aux HAP.

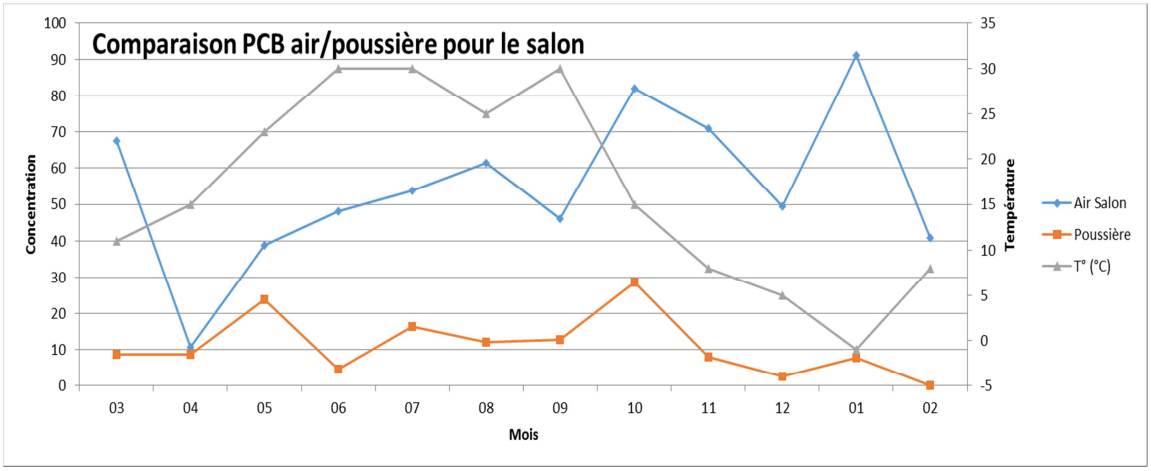


Figure IV-7 : Variations temporelles moyennes des PCB dans l'air du salon et dans la poussière

En comparant les teneurs en PCB moyennes dans l'air et dans les cheveux (Figure IV-8), on remarque une très légère tendance à former un « M » entre Juillet et

Décembre, avec le léger décalage déjà évoqué pour les HAP. Il existe peut-être une relation entre les deux matrices, mais le faible nombre de données disponibles nous incitent à rester prudents quant aux conclusions.

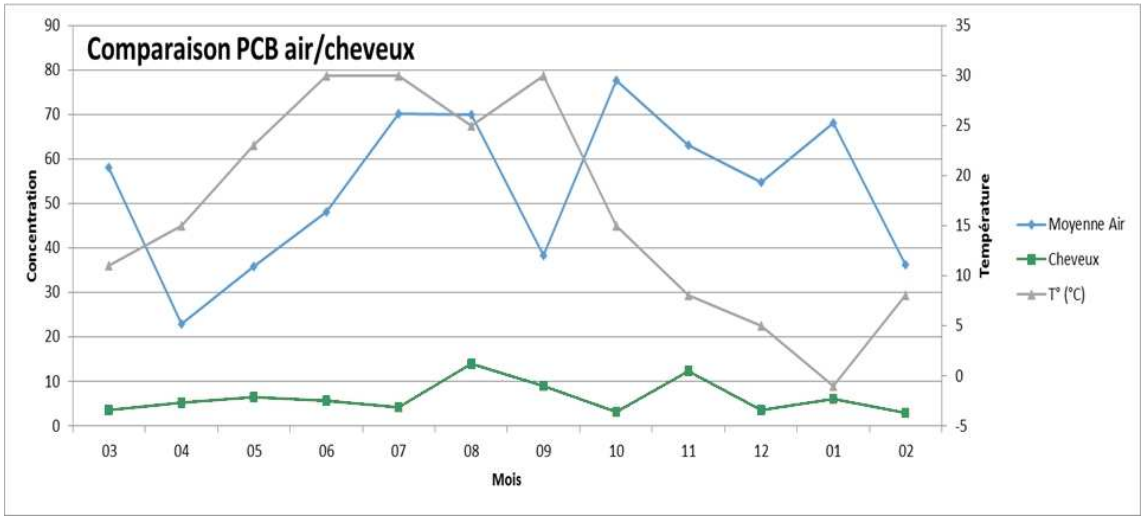


Figure IV-8 : Variations temporelles moyennes des PCB dans l'air (chambre + salon) et dans les cheveux

Phtalates

Si on considère maintenant la famille des phtalates, on constate que les évolutions des concentrations entre l'air et la poussière suivent des tendances assez similaires (Figure IV-9), même si on observe à partir du mois d'Octobre une opposition de ces tendances. Comme les autres composés, l'effet de la température est identifiable, bien que plus faible.

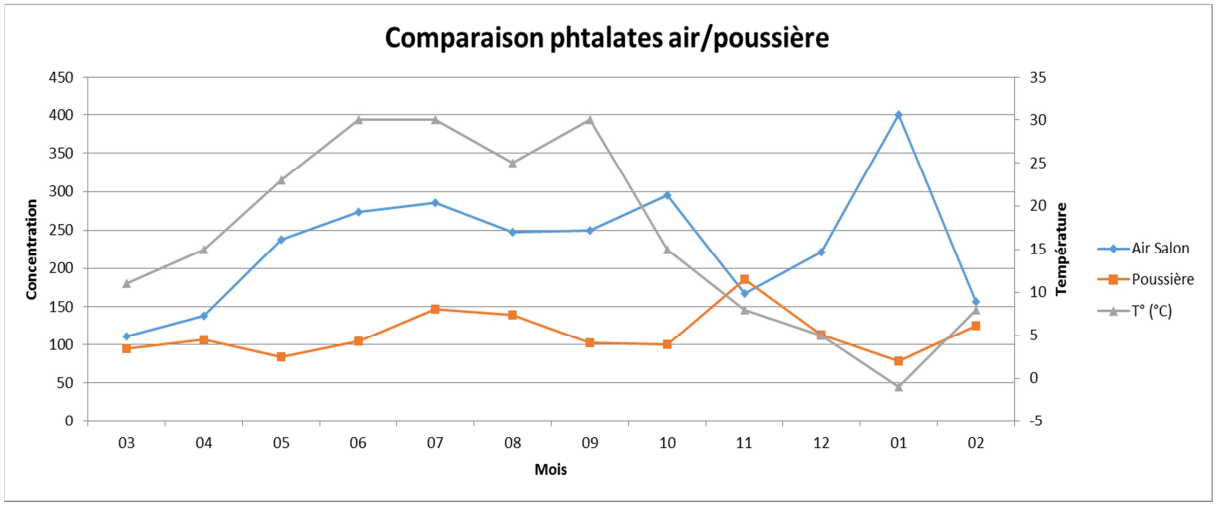


Figure IV-9 : Variations temporelles moyennes des Phtalates dans l'air du salon et dans la poussière

En s'intéressant aux tendances temporelles des phtalates dans l'air et les cheveux, ou dans la poussière et les cheveux (Figure IV-10), on note assez rapidement que les évolutions sont assez aléatoires, les concentrations variant assez peu, probablement en raison de l'existence de très nombreuses sources de phtalates auxquelles sont exposés

les personnes, et pas seulement dans leur logement. Cela laisse présager de futures difficultés sur la détermination du comportement des phtalates dans les logements.

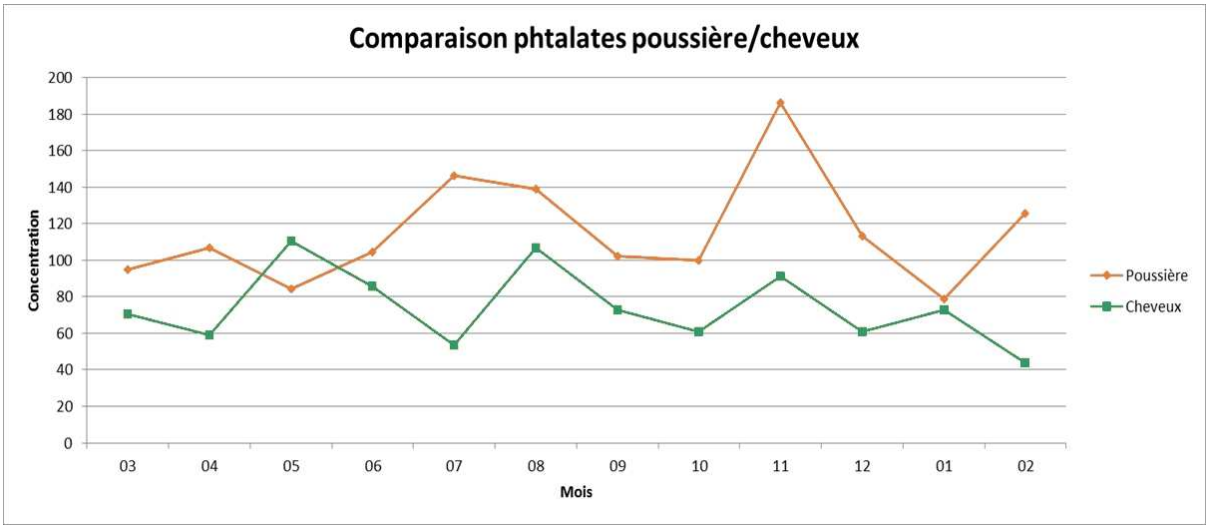


Figure IV-10 : Variations temporelles moyennes des Phtalates dans la poussière et dans les cheveux

Pesticides

Pour les pesticides, il serait trop hasardeux de simplement les additionner, car bien qu'employés en mélange pour certains, d'autres sont utilisés seuls dans les produits commerciaux. De plus, cette famille de composés est généralement employée de manière ponctuelle au cours de l'année. On constatera donc souvent des pics de concentration suivis d'une décroissance.

Un pesticide répandu est l'Alléthrine (Figure IV-11), que l'on retrouve souvent dans les formulations insecticides. Naturellement, les pics de concentration apparaissent durant les mois chauds, quand les insectes reviennent, et particulièrement les insectes volants comme les moustiques. Ce pesticide est plutôt retrouvé dans l'air, de manière similaire entre chambre et salon, plutôt que dans la poussière, ce qui parait normal dans la mesure où un insecticide adapté aux insectes volants ne servirait à rien s'il s'adsorbait préférentiellement sur des particules sédimentant au sol.

Certains mois, les concentrations dans l'air de la chambre et du salon sont quasiment identiques, ce qui laisse supposer une répartition homogène du pesticide après utilisation. Les différences peuvent alors être expliquées par les habitudes d'aération des différentes pièces.

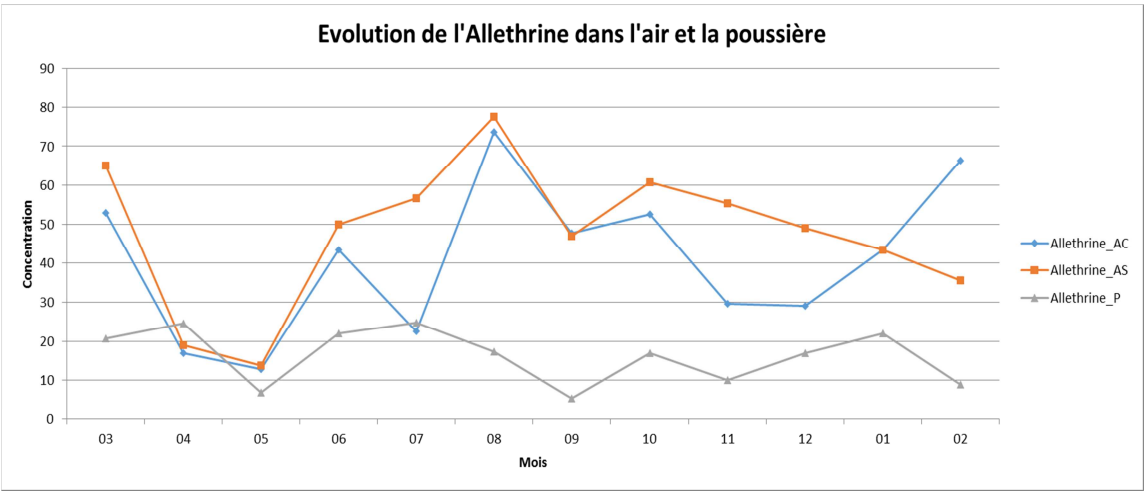


Figure IV-11 : Variations temporelles de l'Alléthrine dans l'air de la chambre (AC), du salon (AS) et dans la poussière (P)

Classement des composés étudiés :

Si on effectue un classement des composés retrouvés en fonction de leurs teneurs moyennes dans les logements pour les différentes matrices, on remarque que le phtalate DEHP, qui est le plus répandu de tous, se retrouve toujours parmi les 5 premiers, toutes matrices confondues. Les HAP sont plus retrouvés dans l'air que dans la poussière et les cheveux, particulièrement Naphtalène et Acenaphtène qui sont les plus volatils. Ils sont suivis par les phtalates, qui se retrouvent eux plus facilement dans la poussière. Les pesticides en revanche, et particulièrement les pyréthroïdes, semblent bien s'accumuler dans les cheveux car l'Alléthrine et l'Imiprothrine font partie des 5 composés les plus retrouvés dans les cheveux (Tableau IV-1), et la Perméthrine se classe au 10ème rang.

Tableau IV-1 : Classement des 5 composés les plus retrouvés (en quantité) dans l'air, la poussière et les cheveux

Matrice Air	Matrice Poussière	Matrice Cheveux
Benzo(a)anthracène	Anthracène	Phtalate BBP
Naphtalène	Phtalate DEHP	Phtalate DEHP
Anthracène	Phtalate BBP	Anthracène
Phtalate DEHP	Acenaphtène	Imiprothrin
Acenaphtène	β-Endosulfane	Allethrin

IV. Analyse en composantes principales (ACP)

Une analyse en composantes principales a été réalisée afin de mettre en exergue les facteurs importants permettant d'expliquer les résultats obtenus. Il s'agit d'une représentation graphique dont les dimensions ont été réduites à un plan (deux axes) dans un but de simplification de l'analyse des données. L'ACP fait ici office de prélude aux corrélations qui seront réalisées entre les résultats en permettant une visualisation des

relations qui existent entre ceux-ci. Les questionnaires ont permis de relier les variables quantitatives a des variables supplémentaires qualitatives. Ces dernières, ainsi que leurs modalités, sont données dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Variables qualitatives choisies et leurs niveaux

Variable qualitative	**Modalités**			
Localisation	Urbain		Rural	
Logement	Appartement		Maison	
Source de combustion	Combustion		Pas de combustion	
Trafic routier	Dense		Peu dense	
Sexe	Femme		Homme	
Enfant ou Adulte	Adulte		Enfant	
Matrice	Air salon	Air chambre	Poussière	Cheveux

Avant de réaliser l'ACP, il convient de prendre certaines précautions mathématiques lors du traitement de la base de données. Celle-ci contient des résultats issus de l'analyse de matrices différentes, avec des unités différentes et l'analyse serait complètement biaisée par un effet d'ordre de grandeur, les plus hautes valeurs induisant un effet plus important lors de l'analyse. La base de données est donc centrée réduite avant de poursuivre avec l'ACP (Le et al. 2008, Barnier 2017). Le centrage consiste à soustraire la moyenne d'une variable à chacune de ses données, ce qui revient à donner à la distribution une moyenne nulle. La réduction consiste à diviser par l'écart type d'une variable chacune des données de celle-ci. Une variable centrée réduite possède donc une distribution comprise entre -1 et 1 avec une moyenne égale à 0. On s'affranchit donc des effets d'échelle (emploi d'unités différentes) tout en conservant les variations.

L'axe 1 est explicatif à 22,2% de la variance des données et représente les occurrences des composés (ce qui explique que les flèches pointent toutes vers la droite ; aucune concentration négative) (Figure IV-12). On remarque une tendance au regroupement par familles de composés sur les axes, grossièrement : en haut les pesticides pyréthroïdes (Alléthrine par exemple), et des pesticides et HAP (Naphtalène par exemple) en bas. Les phtalates sont surtout retrouvés en haut et au milieu, tandis que les PCB sont retrouvés partout. L'orientation de certaines flèches nous renseigne sur la coprésence de composés, l'angle entre deux flèches (cos θ) impliquant une corrélation plus ou moins grande ($0° < \cos\theta < 90°$), une corrélation nulle ($\cos\theta = 90°$), ou une anti-corrélation plus ou moins grande ($90° < \cos\theta < 180°$). Par exemple, les PCB 114 et 149 sont très souvent retrouvés ensemble, tout comme l'acénaphtène et le phénanthrène. Cela n'est pas étonnant car il n'est pas rare que les sources de ces composés soient similaires. La longueur des flèches dépend de la représentativité de la variable dans le schéma global. Plus une flèche sera proche du cercle des corrélations, plus le composé aura un impact sur la modélisation.

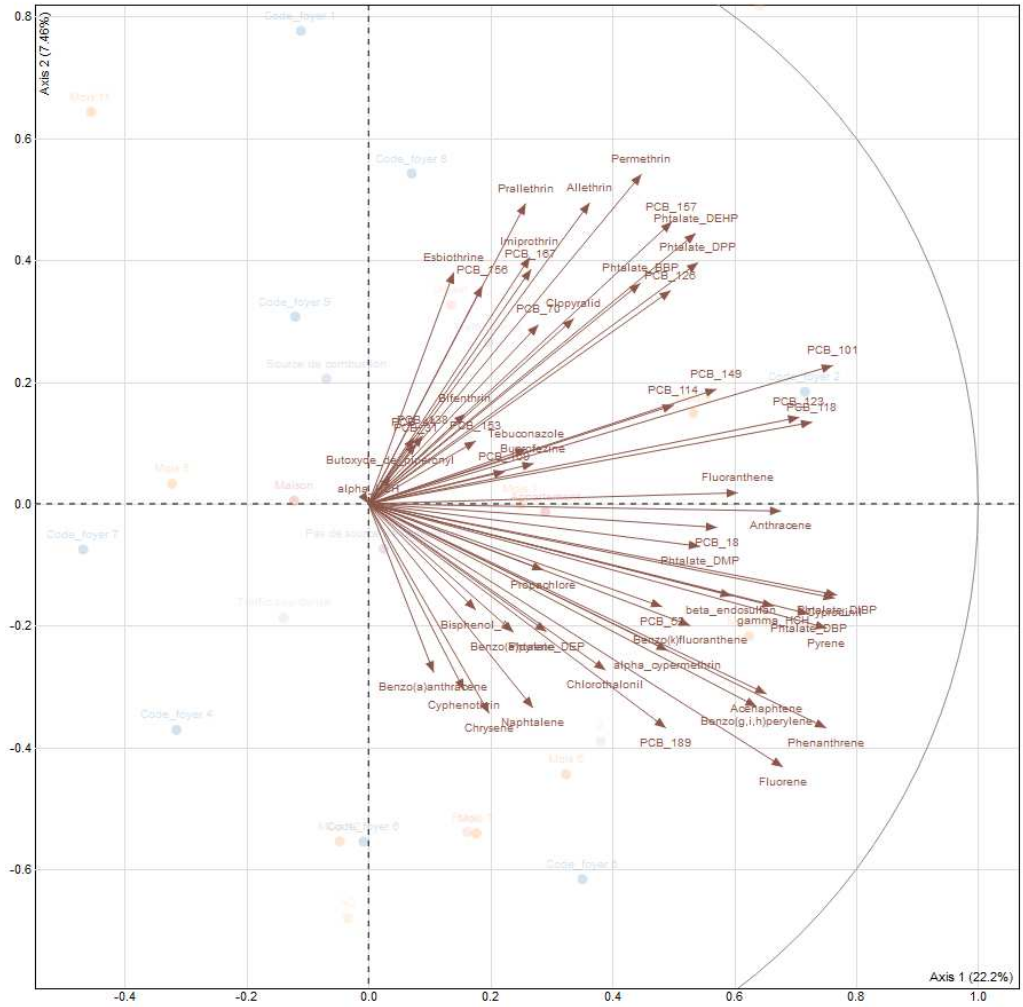


Figure IV-12 : Représentation des variables de l'ACP pour les composés organiques

L'axe 2 est explicatif à 7,5% et consiste simplement à l'opposition entre les matrices de prélèvement (air, poussières, cheveux). Cette opposition est naturelle et indique quels composés seront préférentiellement retrouvés dans les matrices. En effet, tous les composés ne seront pas retrouvés également dans les différentes matrices, eu égard à leurs propriétés physico-chimiques différentes. En observant la répartition des individus (ici les échantillons) (Figure IV-13) et non plus des variables (les composés retrouvés), on peut le constater visuellement. Les ellipses permettent de bien se rendre compte des directions générales de chaque matrice, avec en vert les cheveux (« C »), en orange la poussière (« P ») et en rouge et bleu, l'air du salon (« AS ») et l'air de la chambre (« AC ») respectivement. On remarque ainsi, en considérant les axes de gauche à droite, que la matrice cheveux pointe vers le haut, la matrice poussière vers le milieu/haut et les deux matrices air (salon et chambre) pointent vers le bas. Si on se réfère au regroupement qu'on a effectué un peu plus haut, cela signifie que les pesticides pyréthroïdes se retrouvent plutôt dans les cheveux, les phtalates dans les cheveux et la poussière et les HAP dans la poussière et dans l'air, avec certains pesticides.

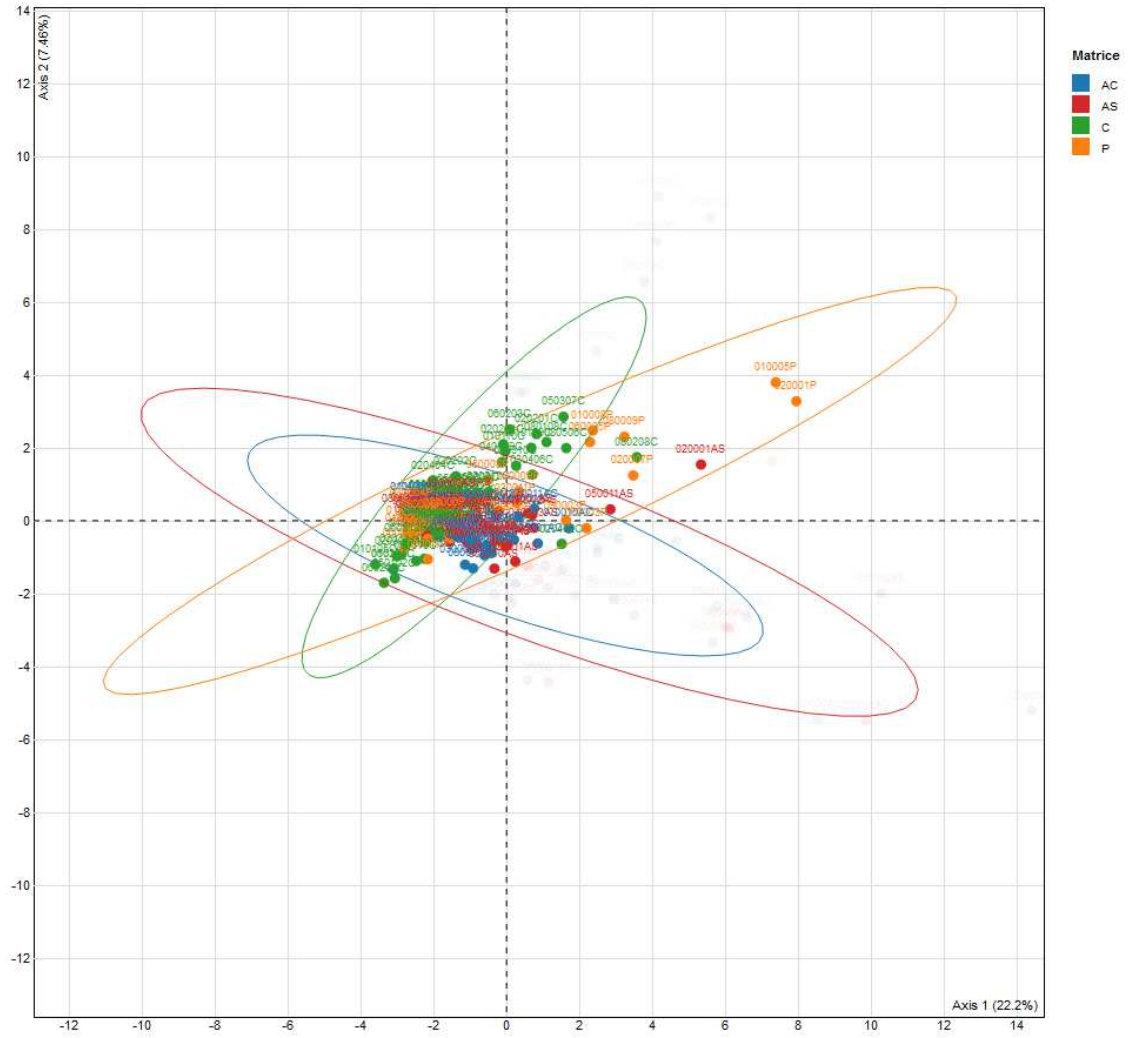


Figure IV-13 : Représentation des individus de l'ACP pour les composés organiques

En réalisant la même analyse pour les éléments métalliques dans les cheveux, on peut tenter d'établir un profil de contamination par les éléments métalliques en fonction des variables qualitatives définies. On place également les HAP sur le cercle afin de vérifier si HAP et éléments métalliques proviennent d'une source commune ou non (trafic routier par exemple) (Figure IV-14). Les variables apportant une contribution inférieure à 5% ont été supprimés de l'analyse dans un souci de clarté. On observe que l'axe 1 (explicatif à 22,7%) oppose les modalités « Rural » et « Urbain » (de gauche à droite) ce qui n'est peut-être que le reflet de l'opposition du trafic routier dense et peu dense, les logements en milieu rural étant systématiquement situés dans une zone de faible circulation (voir Chapitre II). L'axe 2 quant à lui, explicatif à 9,4%, oppose la combinaison des modalités « Homme » et « Femme » d'une part, et « Enfant » et « Adulte » d'autre part. Cela est dû au fait qu'une grande majorité des enfants étaient des garçons, ce qui a tendance à joindre les deux modalités. On peut donc considérer qu'il s'agit simplement d'une opposition Homme/Femme. Ainsi, on observe une grande part de HAP en milieu Urbain, et très peu d'éléments métalliques, sans nette différence entre Homme et Femme, tandis qu'en milieu Rural, on observe trois groupes d'éléments

métalliques : Cu, Ti, Fe, V, Zn en haut, que l'on retrouve plutôt chez les Hommes, Mn, Sb, Co, Sn au milieu (non significatifs) retrouvés indifféremment chez Hommes et Femmes, et Cr, Ni et Cd, retrouvés plutôt chez les Femmes. Toutefois, il faut garder à l'esprit que l'effectif total des personnes est faible, et que, si globalement la parité est respectée, elle ne l'est pas forcément à l'échelle des logements. Par conséquent, il est possible que la modalité du sexe cache en réalité une dimension géographique, car en observant les éléments métalliques réunis par l'ACP, on remarque une opposition entre les éléments métalliques plutôt caractéristiques de l'industrie (Ni, Cd, Cr) et ceux caractéristiques du trafic routier et de l'abrasion mécanique de pièces métalliques (véhicules, trafic ferroviaire) (Fe, Cu, Ti V, Zn) (Saffari et al. 2013).

Cela explique l'opposition entre HAP et éléments métalliques, qui suggère une source d'émission différente, les éléments métalliques provenant surement majoritairement de l'extérieur (trafic routier, incinération de déchets, métallurgie…) alors que les HAP seraient issus de sources intérieures (chauffage, cuisson, bougies, encens…).

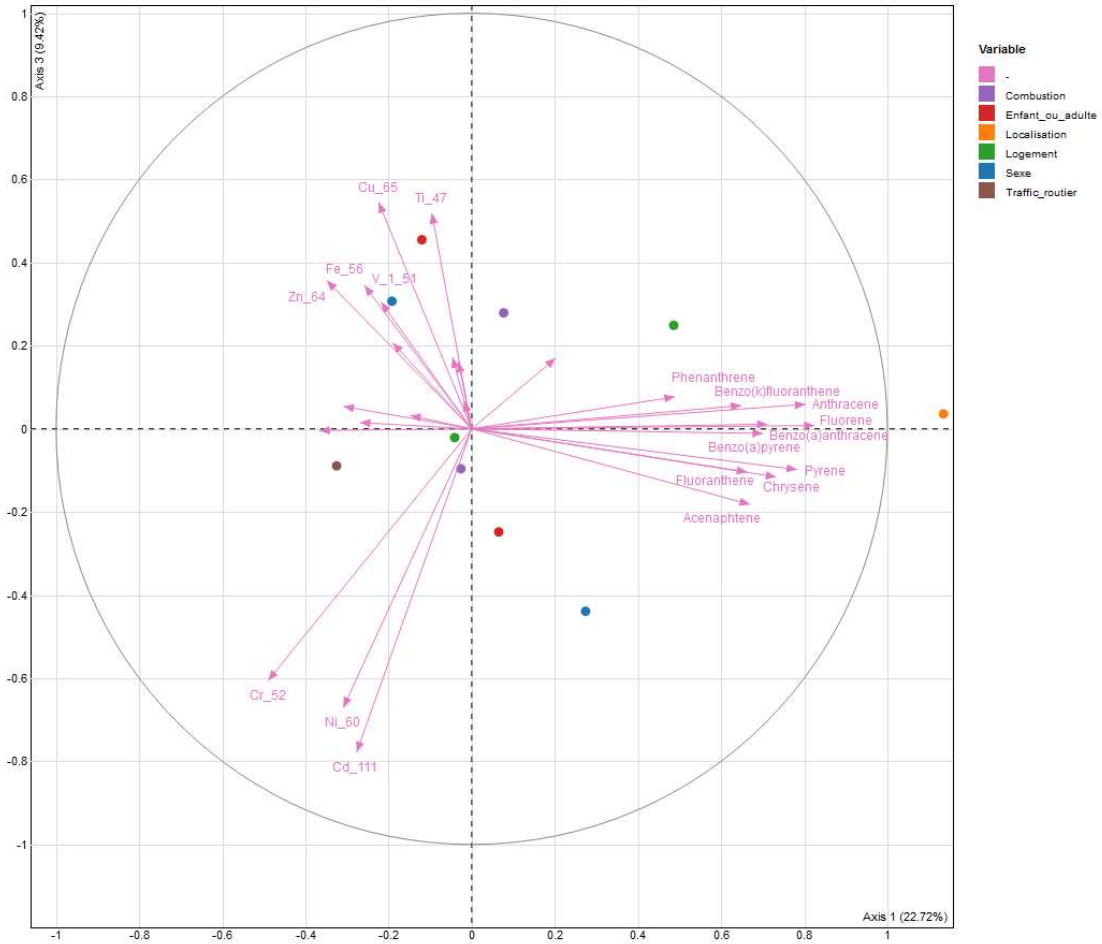


Figure IV-14 : Répartition des variables de l'ACP pour les éléments métalliques et les HAP

Notons que le faible nombre d'échantillons rend possible un biais, et que ces axes sont assez peu explicatifs. Les éléments mis en avant par cette ACP doivent rester informatifs et nécessitent des corrélations plus ciblées.

V. Corrélations

A la lumière des informations révélées par l'ACP, il devient plus simple d'orienter la recherche de corrélations, et le cas échéant, de les regarder sous l'angle d'une variable qualitative. On supprime de la base de données toutes les variables qui ne sont pas correctement représentées sur le cercle des corrélations (flèche proche du centre), quel que soit l'axe choisi pour l'ACP. Partant d'une base de données comportant 100 composés, on garde après suppression 44 composés susceptibles de présenter un intérêt lors de la réalisation des corrélations. Contrairement à l'ACP, la méthode de calcul des coefficients de corrélation n'admet pas de valeurs vides dans la base de données. En conséquence, il faut réaliser un nettoyage afin de supprimer les lignes vides dans les données, puis on supprime les colonnes qui ne comportent plus suffisamment d'observations, ce qui réduit la base de données à 30 composés et 54 observations. Les composés restants appartiennent aux familles des HAP, des PCB, des phtalates et des pesticides. Les phénols ont été supprimés à ce stade de l'étude en raison de leur manque d'occurrence, surement imputable à la méthode analytique moins adaptée pour cette famille de polluants que pour les autres. On réalise donc des corrélogrammes pour déterminer s'il existe une relation entre les concentrations dans les matrices (Wei et Simko, 2016).

Un test de normalité de Shapiro-Wilk au risque alpha de 5% réalisé pour chaque variable indique une distribution dissymétrique avec des valeurs exceptionnelles des résultats. Cet état de fait était prévisible car certaines sources de pollution ne sont pas constantes et les résultats varient avec des évènements ponctuels (Exemple : lors d'une pulvérisation d'un insecticide, on observe un pic de concentration suivi d'une décroissance irrégulière en fonction de l'aération, de la température…). La loi normale n'étant pas respectée, une corrélation linéaire (Pearson) est à exclure. Les calculs des coefficients de corrélation se feront donc par rang (Spearman) en prenant pour seuil de significativité (p-value) le risque alpha de 5%.

Les corrélations doivent être réalisées avec méthode et en gardant un esprit critique sur les résultats obtenus. Il est trop facile de tomber dans le piège des fausses corrélations induites par un biais quelconque. Pour preuve, il semble improbable de chercher une corrélation entre des évènements qui semblent complètement différents, et pourtant, la corrélation sur 9 années pour les états unis du nombre de doctorats décernés en ingénierie civile et la consommation de mozzarella par habitant donne un coefficient de corrélation de 0,96… Autre exemple, la corrélation du nombre de prix Nobel pour 10 millions d'habitants (sur 23 pays) et la consommation de chocolat par habitant qui présente un coefficient de corrélation de 0,79, résultat expliqué par la présence de flavonoïdes dans le cacao (qui n'est assurément pas le seul aliment à en contenir), pourtant publié dans la prestigieuse revue « The New England Journal of Medicine »

(Messerli, 2012). Il faut donc se munir de bon sens et éviter de confondre « corrélation » et « causalité ».

HAP

Le corrélogramme des HAP (Figure IV-15) révèle beaucoup de corrélations (coefficient positif, en bleu) et d'anti-corrélations (coefficient négatif, en rouge) entre les composés, car les HAP appartiennent à une famille de polluants très répandue dont les sources d'émission sont nombreuses. Certains se retrouvent fréquemment ensemble en fonction de leur origine.

On note souvent la présence de diagonales constituées de plusieurs cases qui indiquent les corrélations inter-composés au sein d'une même matrice.

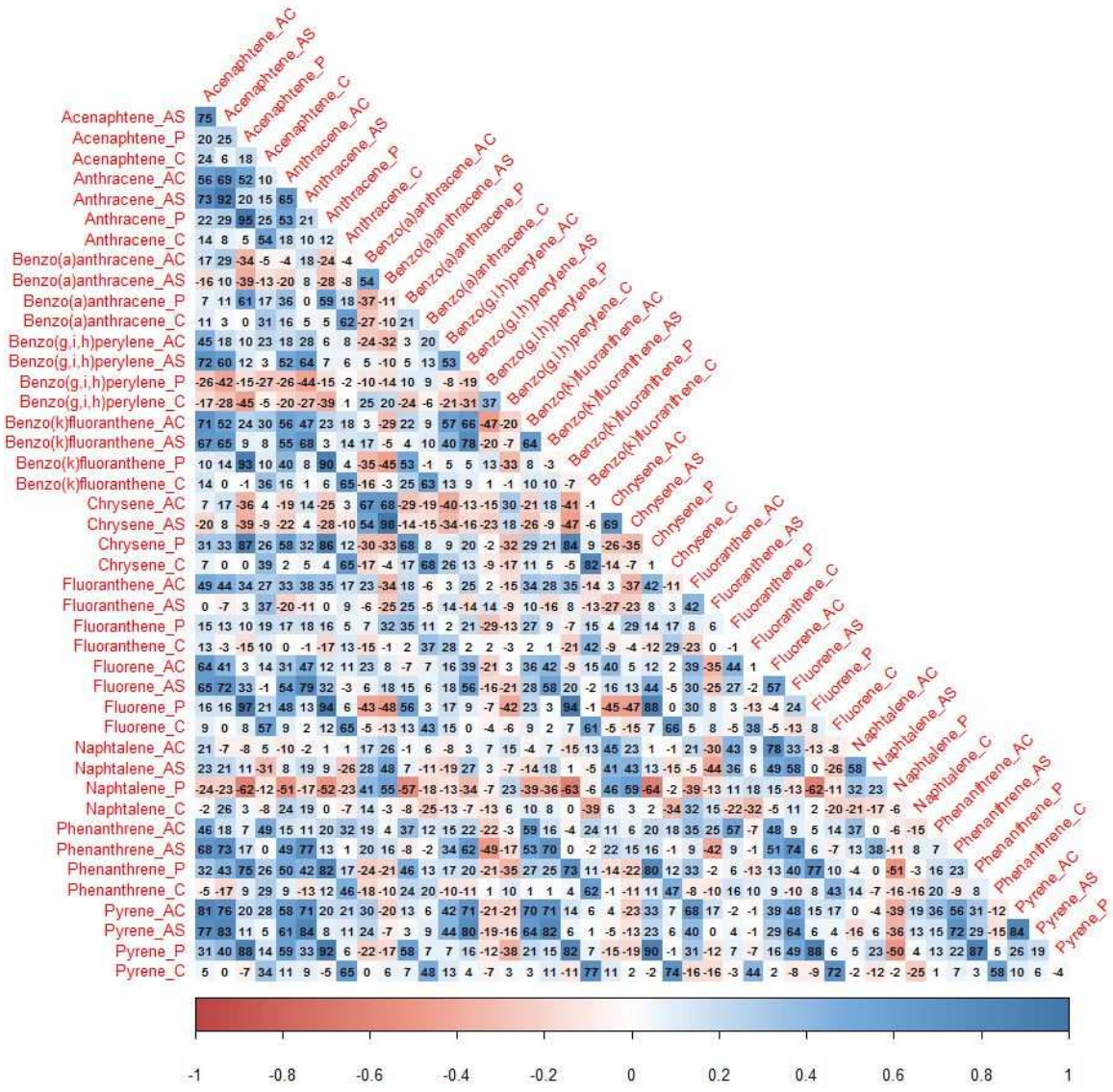


Figure IV-15 : Corrélogramme obtenu pour les HAP

Comme vu précédemment avec l'ACP, c'est la présence ou l'absence d'une source de combustion dans le logement qui va conditionner les corrélations entre les

matrices pour certains HAP. A ce titre, l'Acénaphtène et l'Anthracène (Figure IV-16 et Figure IV-17) présentent des caractéristiques intéressantes. Tout d'abord, la corrélation entre l'air du salon et l'air de la chambre est très significative, avec un coefficient de corrélation de 0,788 pour l'Acénaphtène et de 0,744 pour l'Anthracène. La valeur de ces coefficients baisse en l'absence d'une source de combustion (en bleu), et augmente en présence d'une source de combustion (en rouge), ce qui parait naturel dans la mesure où l'absence de source de combustion dans le logement implique un apport extérieur de ces composés, et donc une moindre homogénéité dans la répartition de la contamination dans le logement ainsi qu'une teneur généralement plus faible.

Les corrélations entre l'air et la poussière révèlent que l'absence de source de combustion conduit souvent à une meilleure adéquation entre la phase gaz et la phase particulaire. Cela indique peut être qu'en l'absence d'une source de combustion, les HAP s'introduisent préférentiellement dans le logement sous forme particulaire, et que la poussière relargue ensuite les composés dans la phase gaz. Cette dernière observation est également vraie pour les corrélations entre la poussière et les cheveux.

Si on regarde maintenant les coefficients de corrélation entre les concentrations des deux HAP cités précédemment dans l'air et dans les cheveux, ceux-ci semblent de prime abord indiquer des relations faibles ou nulles entre les deux matrices. Cependant, en regardant plus particulièrement les coefficients obtenus selon que le logement dispose ou non d'une source de combustion, on remarque une fois de plus que la présence d'une source de combustion conduit à une meilleure corrélation. Ainsi on a pour l'Acénaphtène un coefficient de corrélation de 0,768 avec source de combustion contre 0,248 sans source de combustion pour la chambre, et un coefficient de corrélation de 0,569 avec source de combustion contre 0,043 sans source de combustion pour le salon. De même pour l'Anthracène, on a un coefficient de corrélation de 0,265 avec source de combustion contre 0,072 sans source de combustion pour la chambre, et un coefficient de corrélation de 0,400 avec source de combustion contre 0,018 sans source de combustion pour le salon.

Figure IV-16 : Corrélations inter-matrices pour l'Acenaphtène

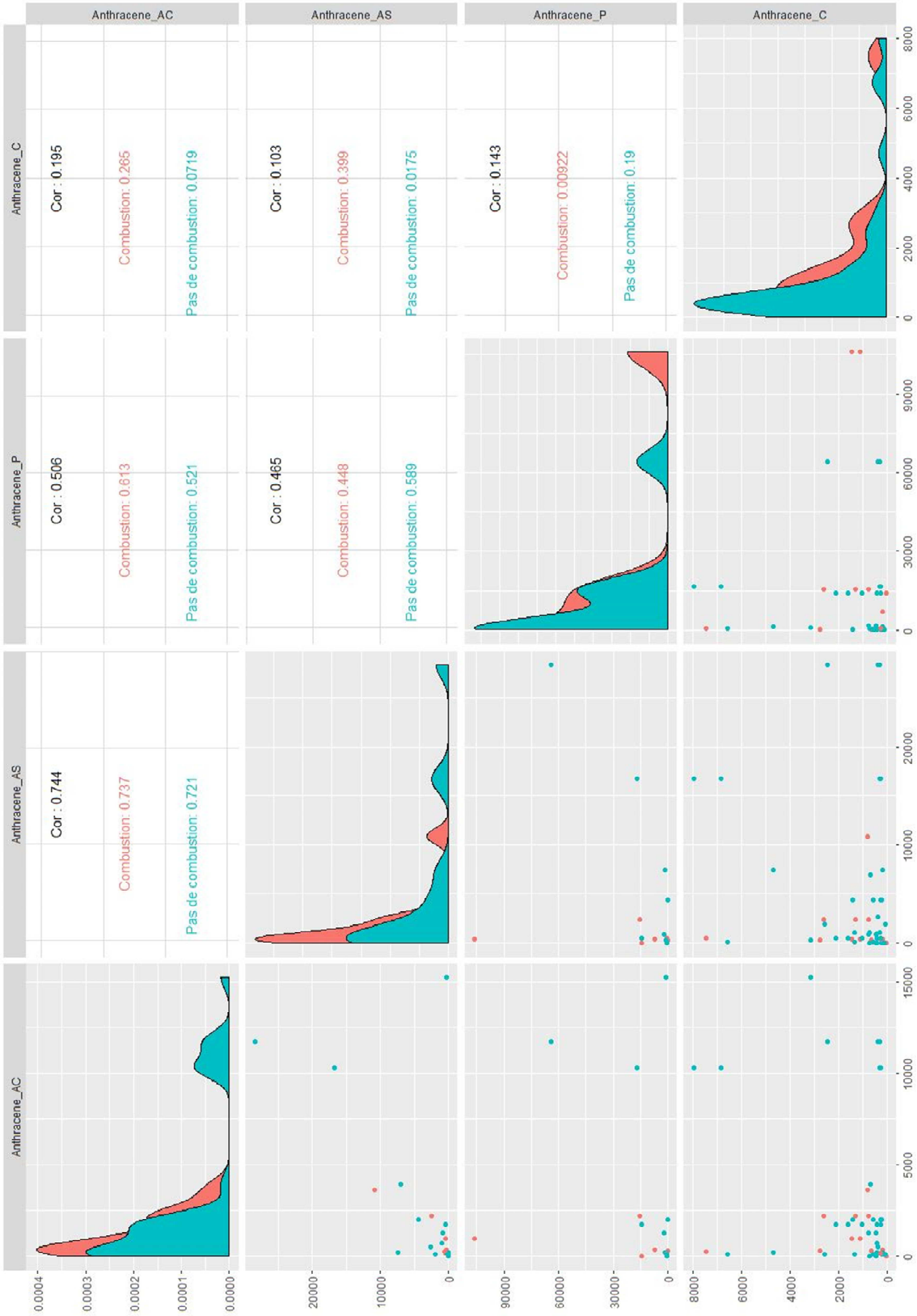


Figure IV-17 : Corrélations inter-matrices pour l'Anthracène

PCB

Le corrélogramme obtenu pour les PCB (Figure IV-18) révèle peu de corrélations significatives entre congénères. Leurs faibles concentrations induisent de grandes variabilités, d'autant plus que leurs sources sont mal identifiées. On peut cependant noter une certaine relation entre les PCB 149, 101, 118 et 123, ce qui avait déjà été mis en évidence avec l'ACP globale.

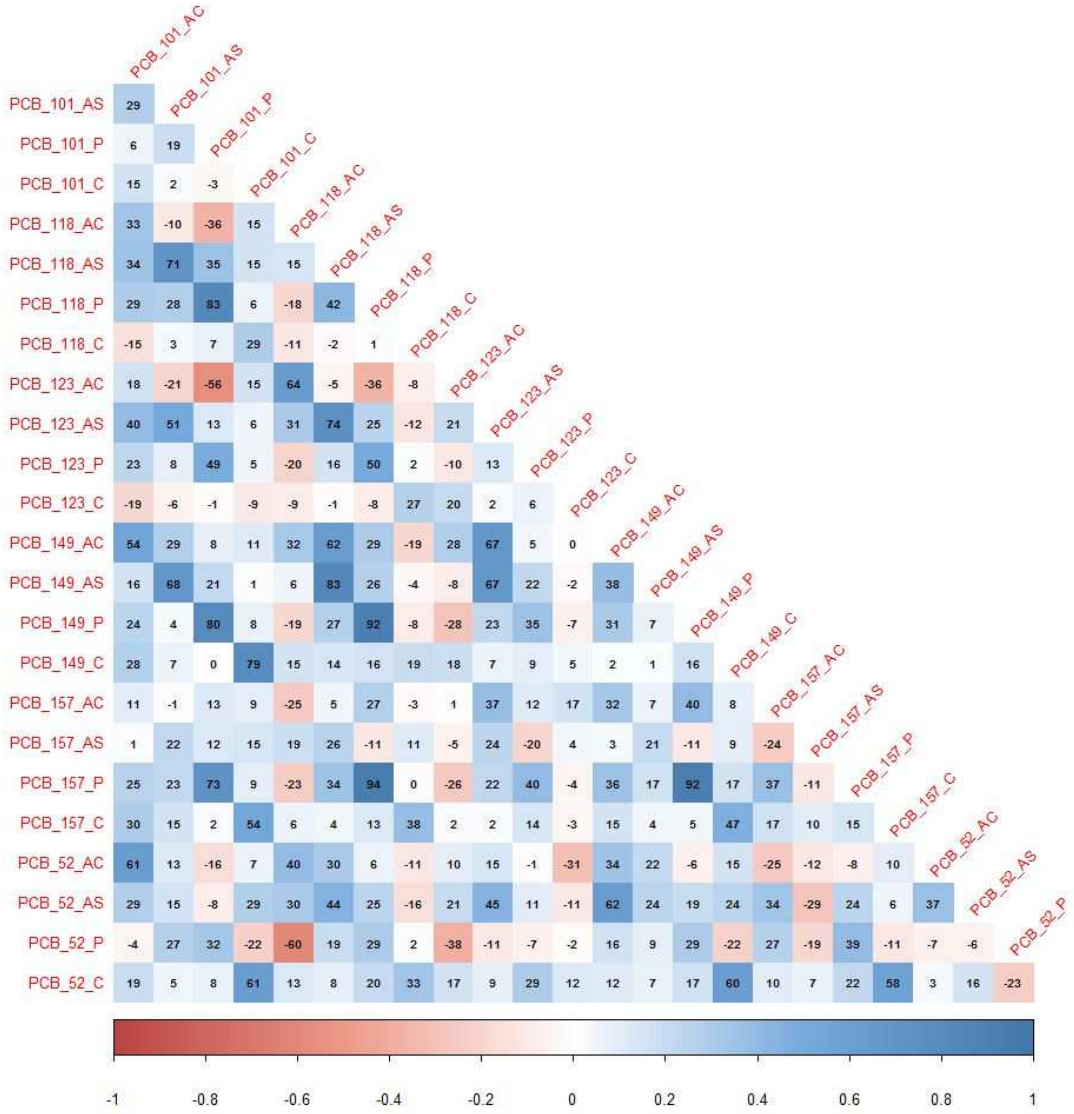


Figure IV-18 : Corrélogramme obtenu pour les PCB

Contrairement aux autres familles de composés, les PCB présentent tous un faible coefficient de corrélation entre l'air du salon et l'air de la chambre. Les variables qualitatives retenues ne permettent pas d'expliquer cette différence avec les autres familles. Il est toutefois possible d'avancer l'hypothèse que les PCB trouvent leur source en extérieur (Jamshidi et al. 2007), et que leur infiltration dans les logements va donc être très dépendante du logement et des habitudes de vie des personnes (fréquence d'aération, renouvellement d'air).

L'exemple présenté en Figure IV-19 est celui du PCB 149 qui possède les mêmes caractéristiques que tous ses congénères : peu de corrélations entre air du salon et air de la chambre, des coefficients pour la plupart corrects entre air et poussière (le PCB 149 présente les coefficients de corrélation les plus grands) et des corrélations parfois faibles et souvent nulles entre les cheveux et les matrices environnementales.

Les relations air/poussière peuvent s'expliquer par les caractéristiques des PCB qui sont plutôt retrouvés dans l'air. Celles entre cheveux et air peuvent être expliquées de deux manières : par la source extérieure des PCB, ce qui mène à une exposition hétérogène et rendant les analyses d'air dans le logement non représentatives, ou par la dégradation des PCB incorporés dans les cheveux au fil du temps, ce qui modifie les correspondances mensuelles entre les matrices.

En regard des résultats obtenus pour cette famille des PCB, il ne semble pas pertinent de réaliser leur échantillonnage dans le but d'observer des corrélations entre matrices environnementale et biologique, a moins peut-être de réaliser un suivi constant des personnes en les équipant d'un capteur passif pour obtenir une image plus réaliste de leur exposition totale, et pas seulement celle de leur exposition domestique.

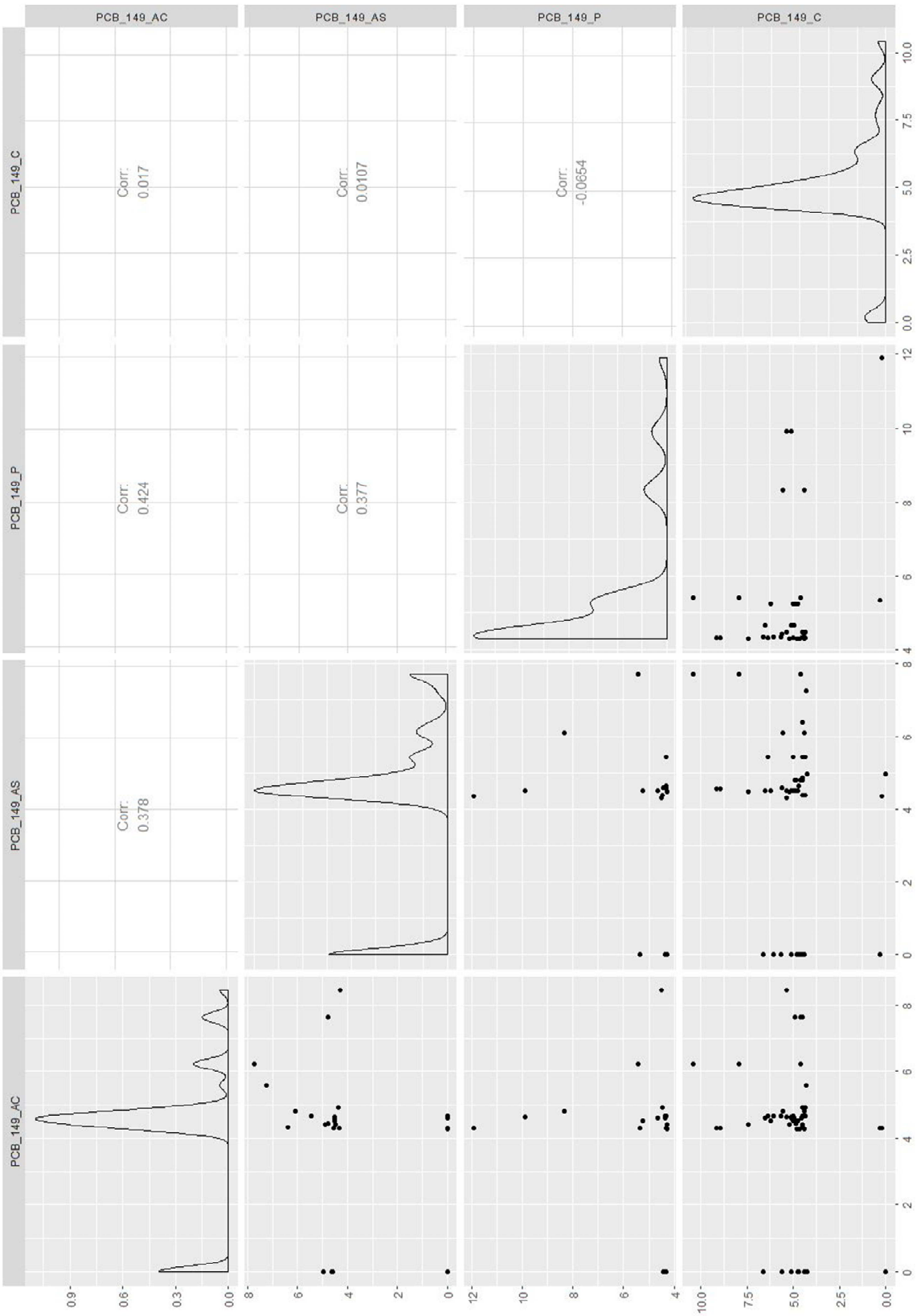


Figure IV-19 : Corrélations inter-matrices pour le PCB 149

Phtalates

Comme on pouvait s'y attendre, les phtalates présentent tous des corrélations entre eux au sein des différentes matrices, comme le montre le corrélogramme donné en Figure IV-20 et sur lequel les diagonales en bleu foncé représentent les meilleures corrélations. Les phtalates se retrouvent assez facilement en phase gazeuse comme en phase particulaire (Heudorf et al. 2007, Rudel et al. 2003) suite à l'érosion ou au chauffage des matières plastiques (Rakkestad et al. 2007).

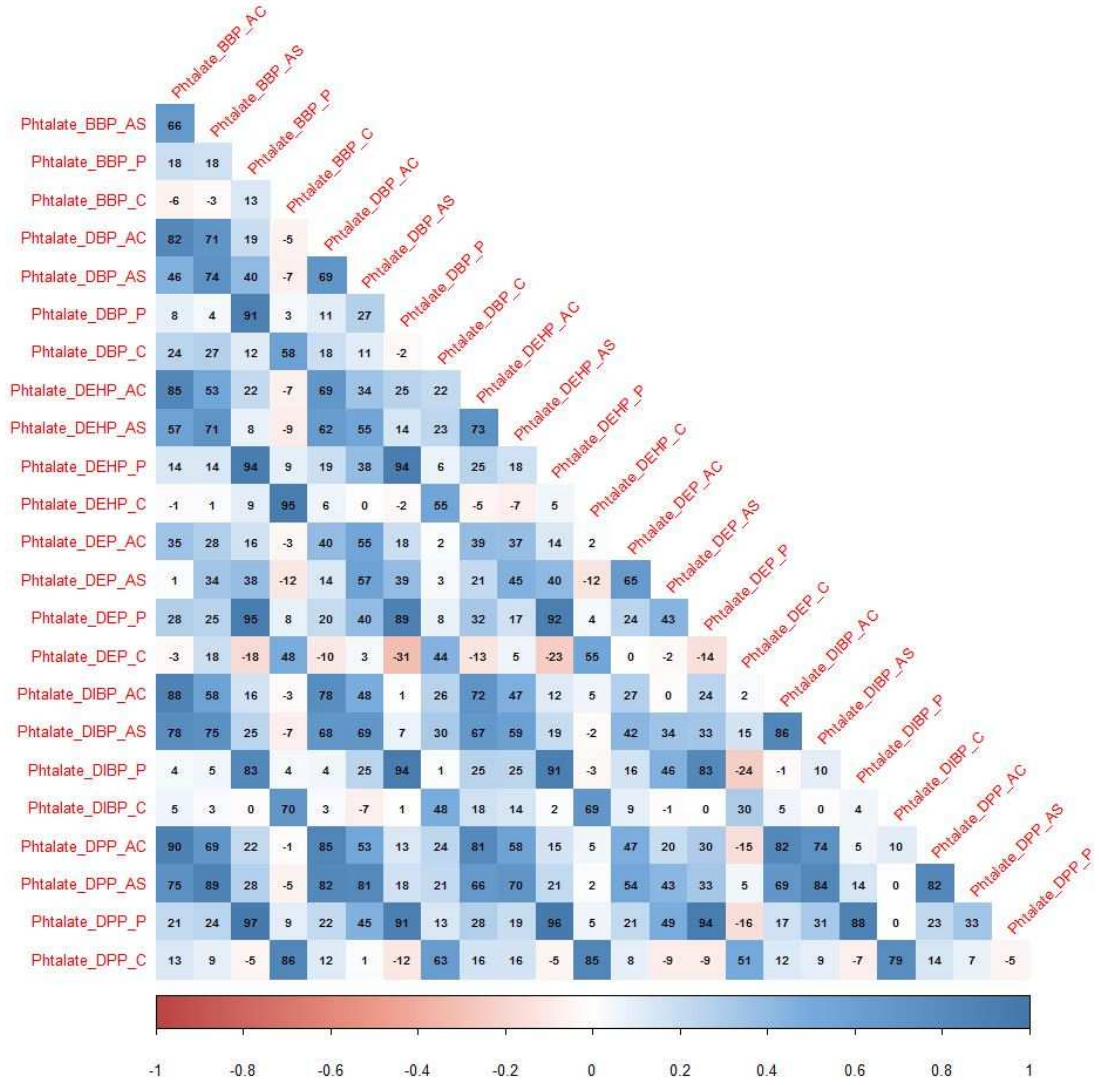


Figure IV-20 : Corrélogramme obtenu pour les Phtalates

Les teneurs en phtalates dans l'air sont toutes très bien corrélées entre la chambre et le salon, très probablement parce qu'ils trouvent tous leur origine dans le logement et que l'infiltration depuis l'extérieur est très marginale. Les matières plastiques sources de phtalates sont nombreuses dans un logement et l'émission constante de ces polluants est telle que les concentrations retrouvées varient fort peu au cours du temps, comme on a pu le constater avec les graphiques représentant les évolutions des teneurs en phtalates dans différentes matrices au fil des mois (Figure IV-9 et Figure IV-10).

La poussière présente aussi une relation marquée avec l'air, les coefficients de corrélation ayant des valeurs plus ou moins élevées en fonction de la volatilité du composé considéré (Figure IV-21). On remarque que plus le phtalate est volatil (température d'ébullition basse), plus la corrélation entre l'air et la poussière va être marquée. Le graphique présenté en Figure IV-21 montre cette relation (moins marquée pour le phtalate DiBP cependant) en représentant la corrélation air salon/poussière qui suit la même tendance que la volatilité (l'axe vertical secondaire donnant la température d'ébullition est inversé pour faciliter la lecture).

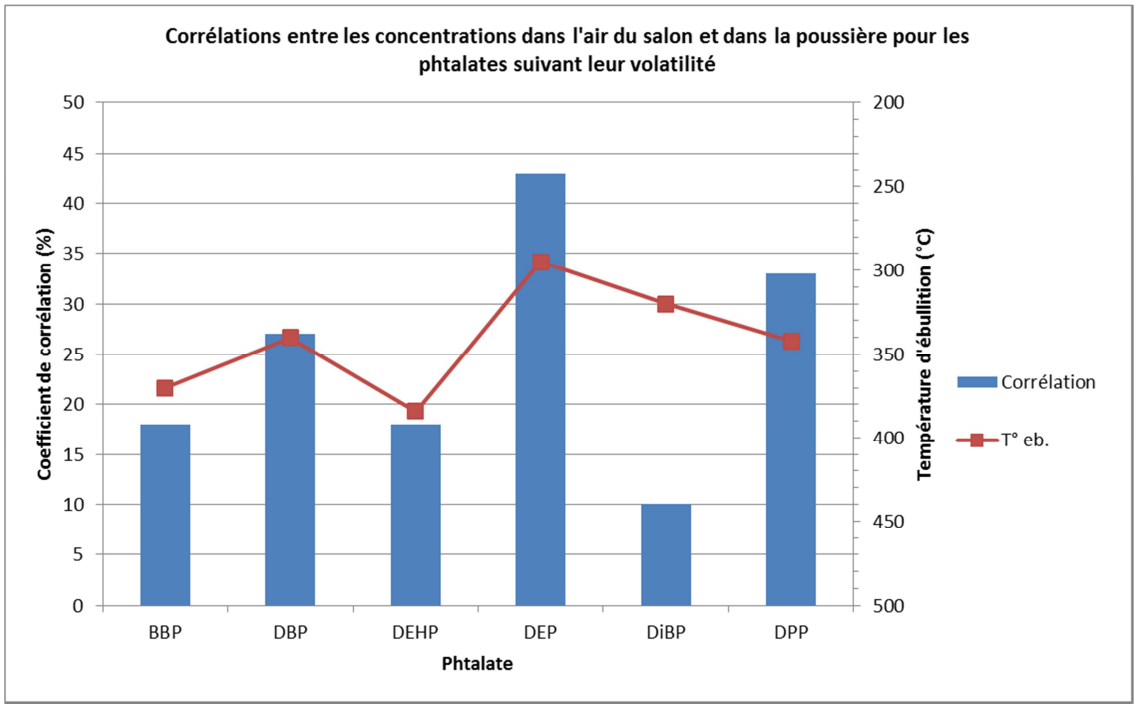


Figure IV-21 : Mise en évidence de l'effet de la volatilité des phtalates sur les corrélations air/poussière

Les différentes matrices environnementales présentent donc de bonnes corrélations entre elles. Cependant, à l'exception des phtalates DBP et DPP, aucun phtalate ne montre de corrélations entre les matrices environnementales et les cheveux.

Dans le cas des phtalates DBP et DPP (Figure IV-22 et Figure IV-23), les corrélations observées avec les concentrations dans les cheveux sont très faibles ; on note pour le DBP des coefficients de 0,183 et 0,106 pour l'air de la chambre et l'air du salon, respectivement, et pour le DPP un coefficient de 0,142 pour l'air de la chambre. Ces valeurs inférieures à 20% sont trop faibles pour assurer l'existence d'une relation entre les matrices.

Le phtalate DiBP (Figure IV-24) est souvent employé en remplacement du phtalate DBP car il possède les mêmes propriétés tout en étant moins couteux avec une meilleure stabilité à la chaleur. Malgré une utilisation similaire de ces deux composés, les corrélations effectuées entre eux ne donnent pas les mêmes résultats, sauf peut-être pour les corrélations entre l'air de la chambre et l'air du salon. Pour les corrélations entre air et poussière, les coefficients obtenus sont moins bons (chambre : 0,178 et

salon : 0,278), ce qui peut être expliqué par la stabilité supérieure du phtalate DiBP par rapport au phtalate DBP, ou par le manque de données pour le phtalate DiBP, ce qui provoque un léger biais. Pour les corrélations avec les cheveux, le coefficient le plus élevé est de 0,053, ce qui n'apporte aucune information supplémentaire par rapport à ce que l'on savait déjà.

L'omniprésence dans la vie de tous les jours des plastiques, et donc des phtalates, induit inévitablement des sources d'exposition multiples, pas uniquement au sein du logement, mais également dans les véhicules, lors des sorties… Ces nombreuses sources et voies d'exposition font qu'un échantillonnage du logement seul n'est pas suffisant pour englober toutes les sources d'exposition. On obtient ainsi qu'une partie de l'information, et il faudrait, tout comme pour les PCB, réaliser un suivi constant des volontaires pour se rapprocher au plus près de la réalité.

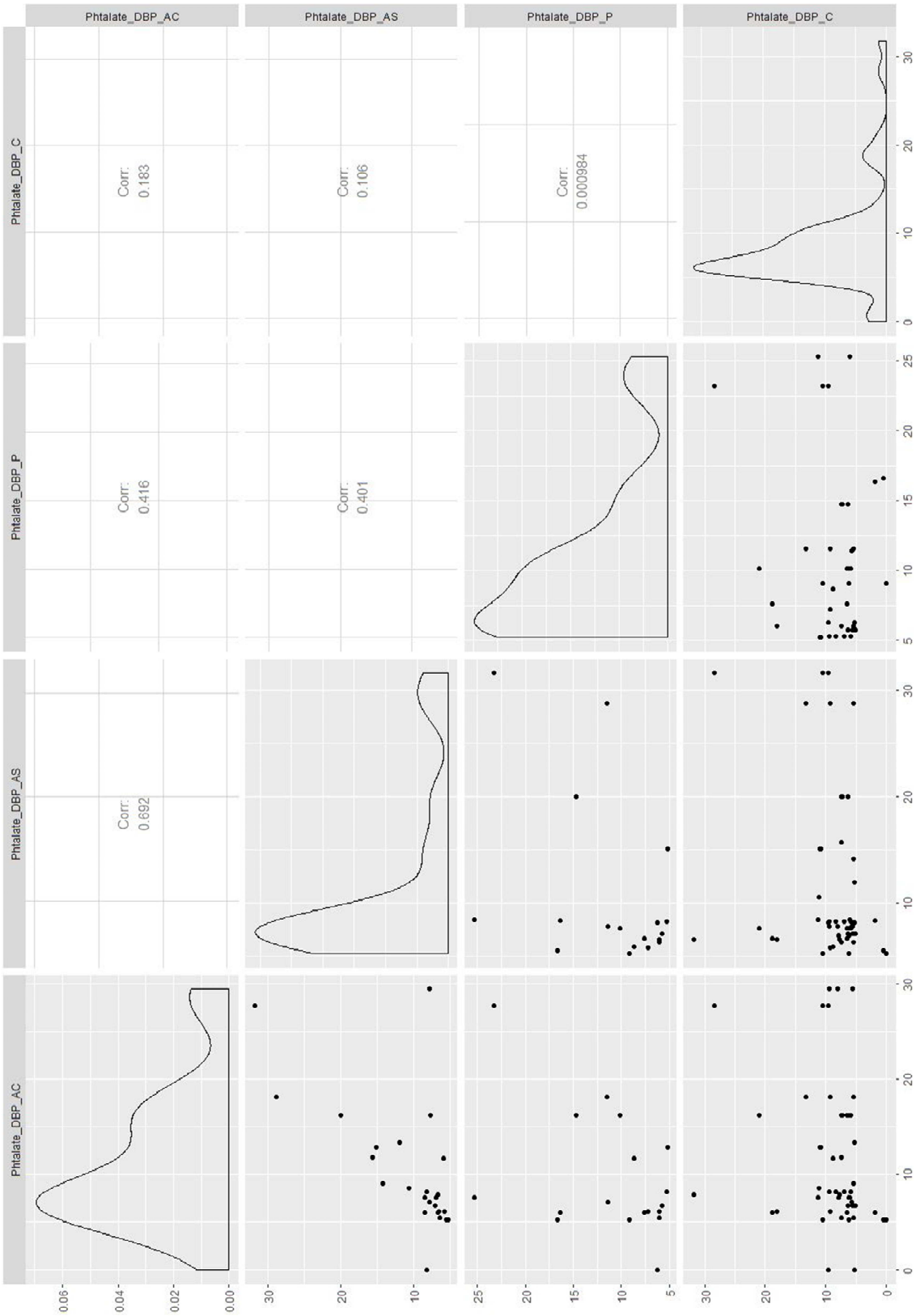


Figure IV-22 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DBP

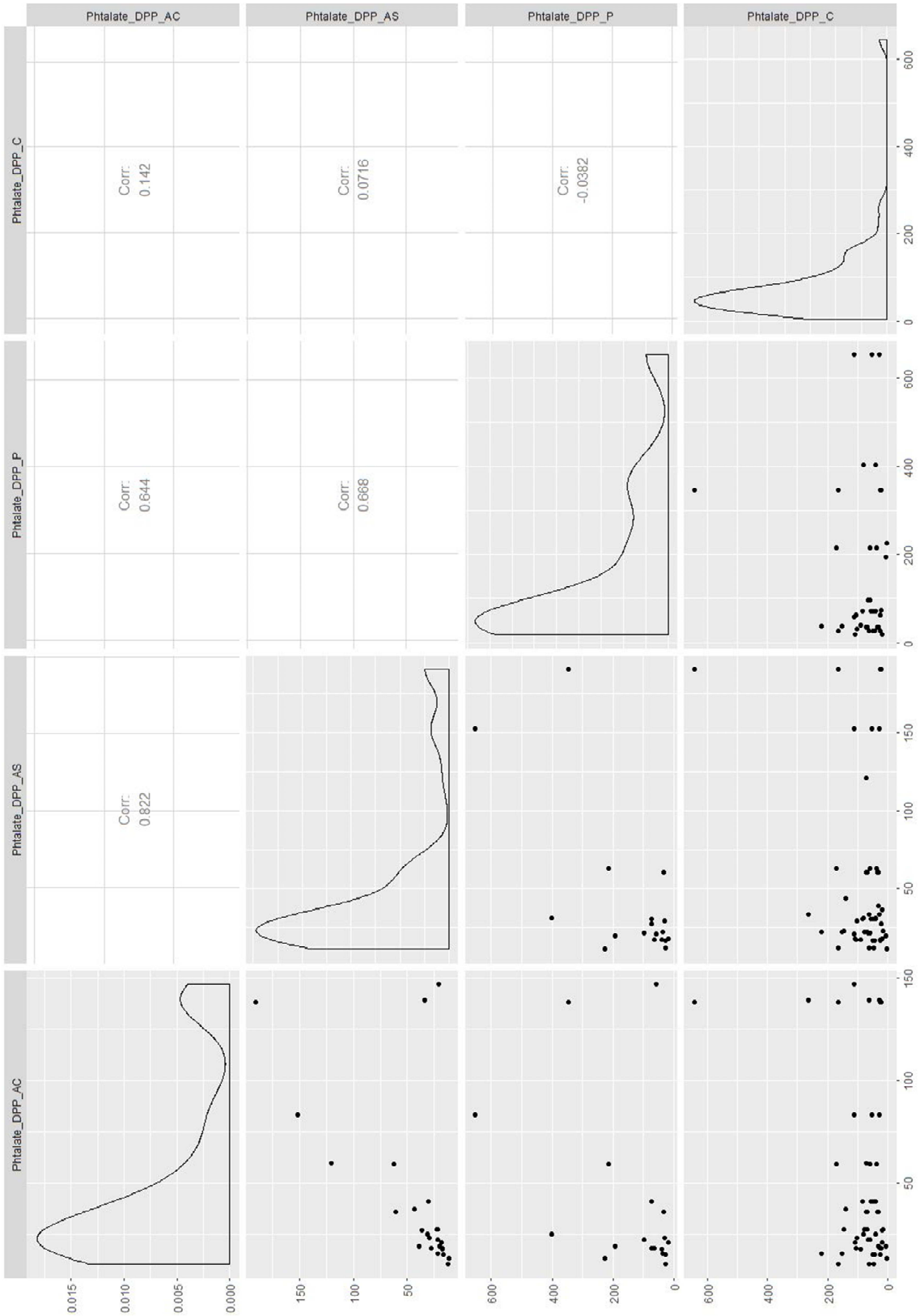


Figure IV-23 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DPP

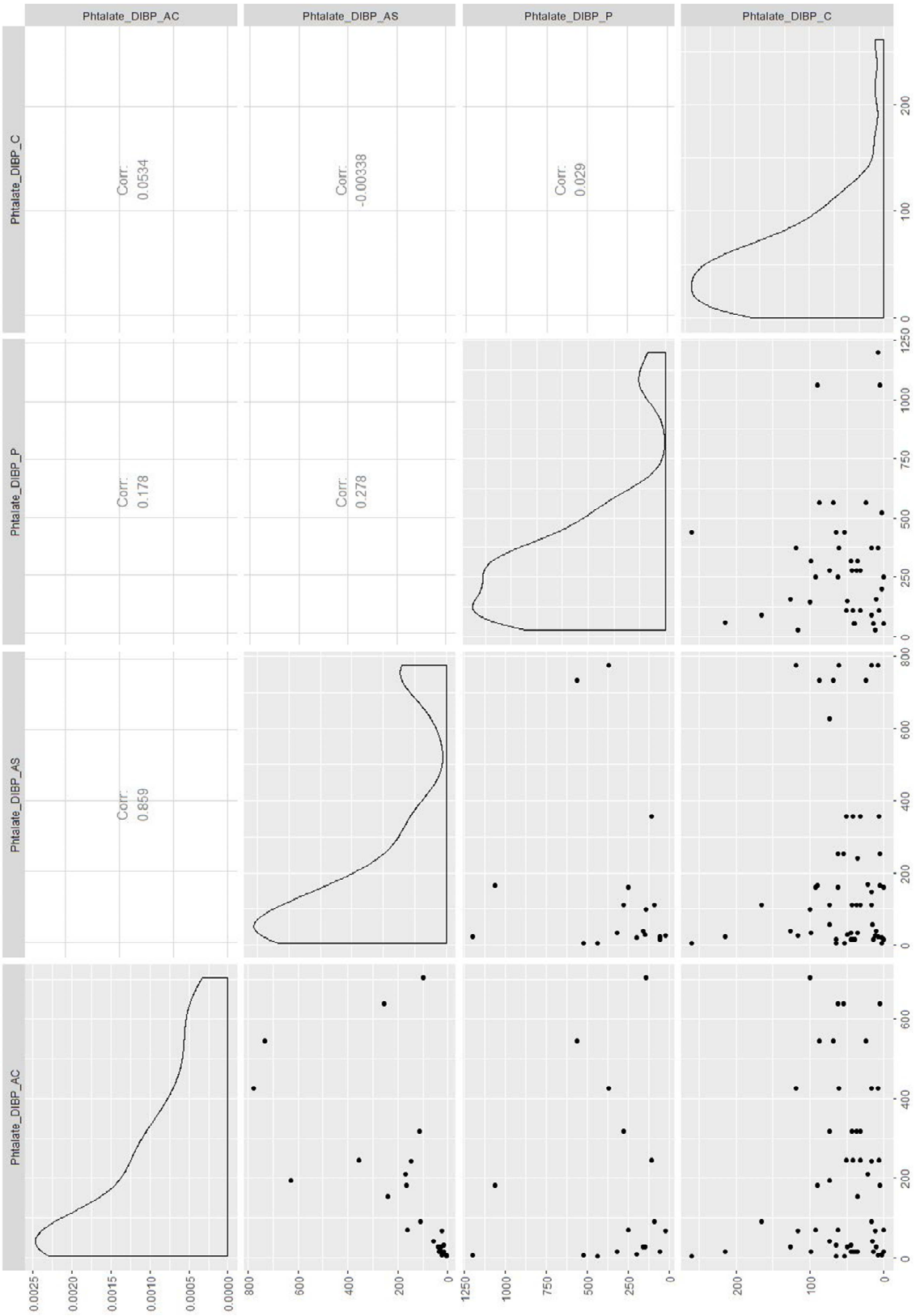


Figure IV-24 : Corrélations inter-matrices pour le Phtalate DiBP

Pesticides

Les pesticides représentent une famille intéressante de polluants car ils sont généralement employés de manière discontinue, souvent en été (Lewis 2001), permettant ainsi de connaitre exactement le moment de l'utilisation, et de suivre la décroissance des concentrations.

Le corrélogramme obtenu pour les pesticides est donné en Figure IV-25.

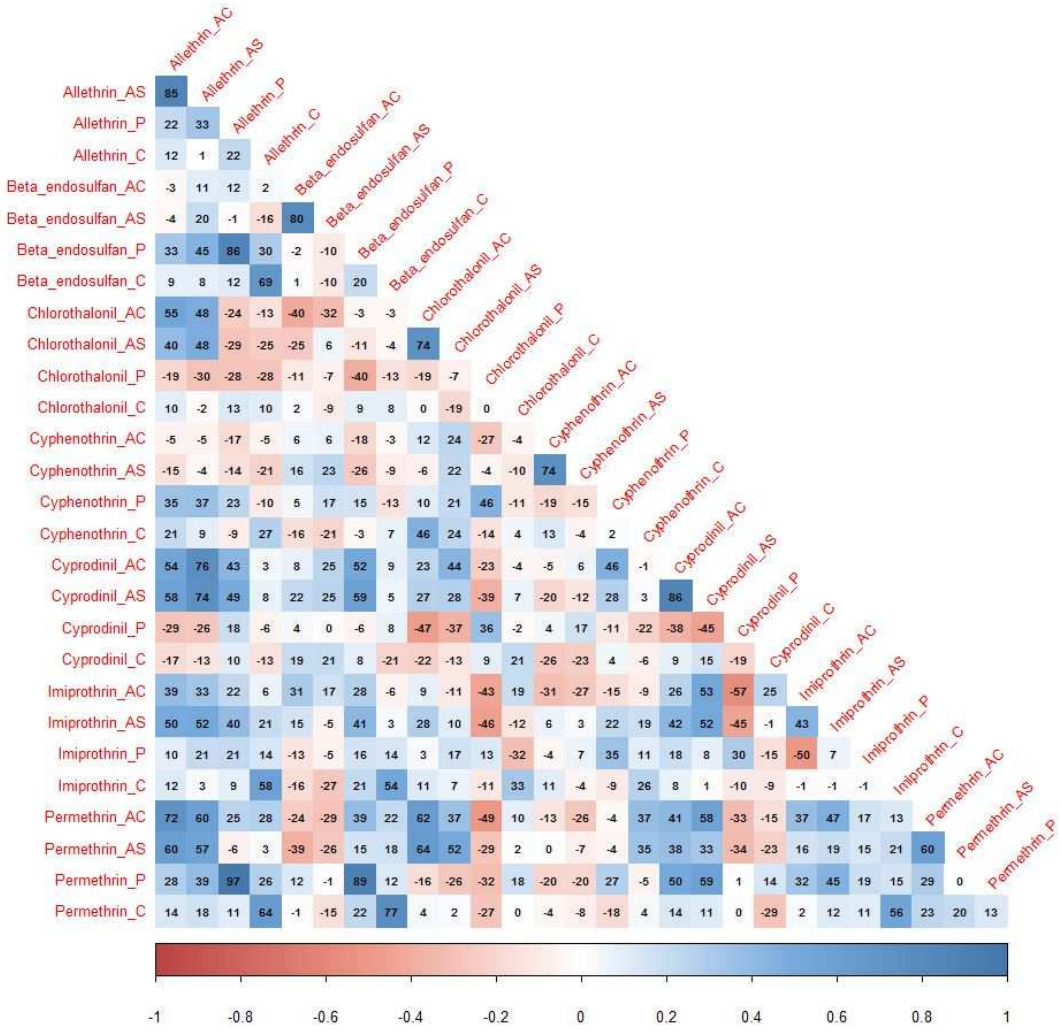


Figure IV-25 : Corrélogramme obtenu pour les pesticides

Si on considère l'Alléthrine, dont les corrélations sont données en Figure IV-26, on remarque tout d'abord pour les matrices environnementales que l'Alléthrine se retrouve dans l'air du salon quand elle est présente dans l'air de la chambre (coefficient de 0,854). Dans une moindre mesure, l'analyse de la poussière rejoint celle de l'air avec un coefficient d'environ 0,60 (0,588 et 0,627 pour la chambre et le salon respectivement). Les corrélations entre les matrices environnementales et les cheveux sont proches de 0 pour la poussière et l'air du salon (0,030 et 0,006 respectivement), mais de 0,120 pour l'air de la chambre, indiquant que cette pièce à un impact sur la corrélation. Or on sait que l'Alléthrine est un insecticide particulièrement utilisé dans

les prises anti-moustiques et que, généralement, ces dernières sont employées la nuit dans la chambre à coucher pour se prémunir de ces insectes. Trois logements, en particulier, ont déclaré employer ces prises anti-moustiques, et il s'avère que c'est bien ces logements qui présentent des occurrences d'Alléthrine, et donc qui participent à la corrélation. Cependant les concentrations dans l'air de la chambre et dans l'air du salon étant sensiblement identiques pour ces trois logements, il n'est pas possible de situer l'utilisation du pesticide dans la chambre, et on peut supposer que l'exposition se fait dans tout le logement.

Le coefficient de corrélation obtenu entre l'air de la chambre et les cheveux pour l'Alléthrine n'est pas très élevé. Cependant les différences entre salon et chambre laissent à penser qu'il existe tout de même une relation. L'Alléthrine est un pyréthroïde, et sa dégradation dans les cheveux au cours du temps peut expliquer ce faible coefficient.

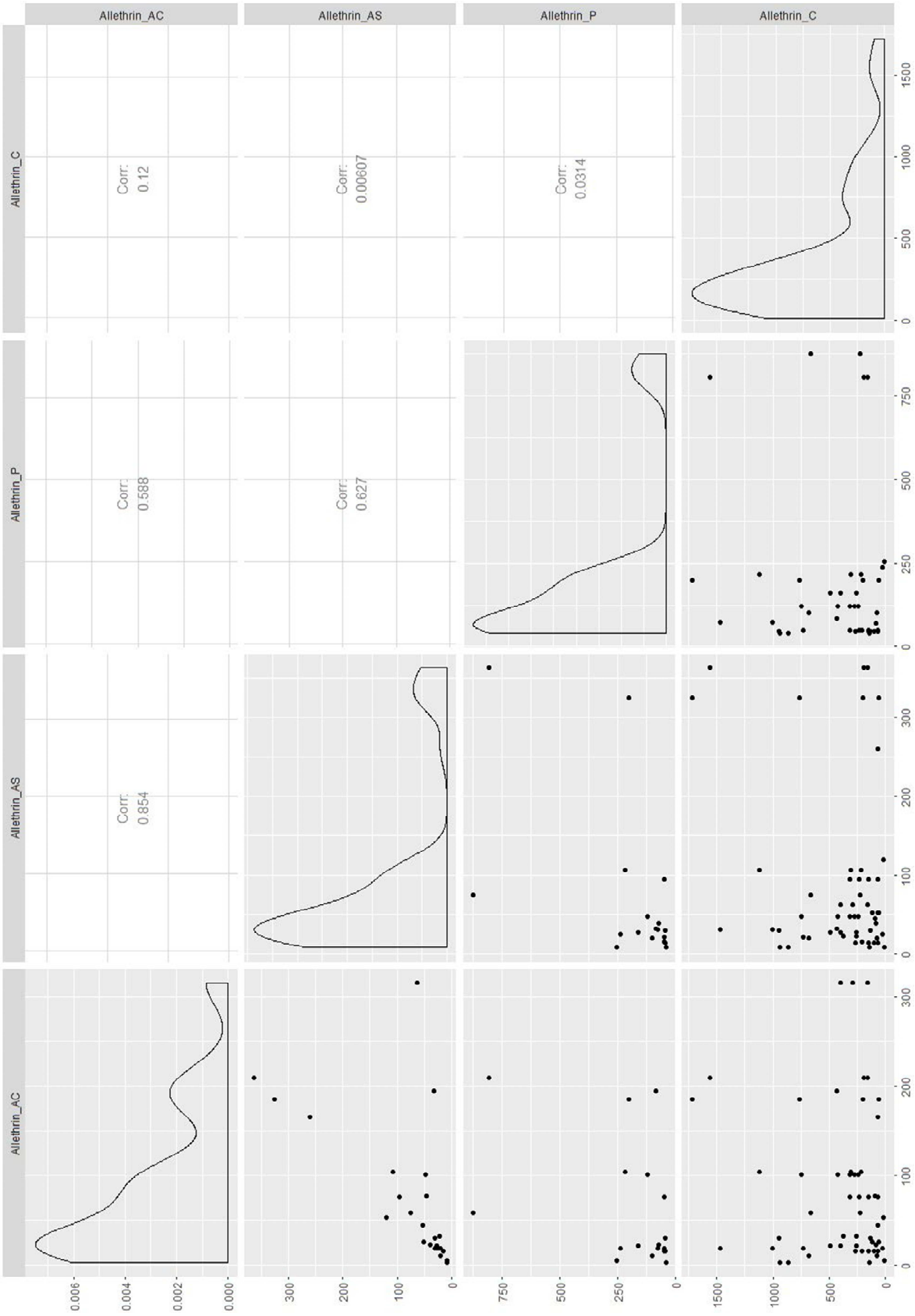


Figure IV-26 : Corrélations inter-matrices pour l'Alléthrine

Concernant l'Alléthrine, une observation intéressante concerne les corrélations entre les concentrations dans l'air en Alléthrine et les concentrations dans l'air de certains HAP (Acenaphtène, Anthracène, Benzo(g,h,i)perylène, Benzo(k)fluoranthène, Fluoranthène, Fluorène, Phenanthrène et Pyrène), ce qui semble indiquer une même source d'émission. C'est le seul pesticide pyrethroïde qui soit corrélé avec des HAP. Un exemple de corrélation de l'Alléthrine avec l'Anthracène dans l'air est donné en Figure IV-27.

Un des HAP traceur de la combustion des bâtonnets d'encens anti-moustique semble être principalement le Chrysène, ce qui n'est pas le cas ici car cet HAP n'est pas corrélé avec les émissions d'Alléthrine. On peut toutefois supposer que la source du pesticide n'est pas un matériel dont l'utilisation requiert une combustion, mais plutôt un dispositif qui se branche sur une prise secteur, et dans lequel une cartouche chauffante vaporise une huile contenant la substance active. Le chauffage de la substance huileuse génère peut être des HAP retrouvés avec le pesticide. Aucune étude à ce jour n'a étudié les émissions de HAP de ce type de diffuseur, en conséquence de quoi il est impossible, pour l'instant, de conclure sur la validité de cette hypothèse.

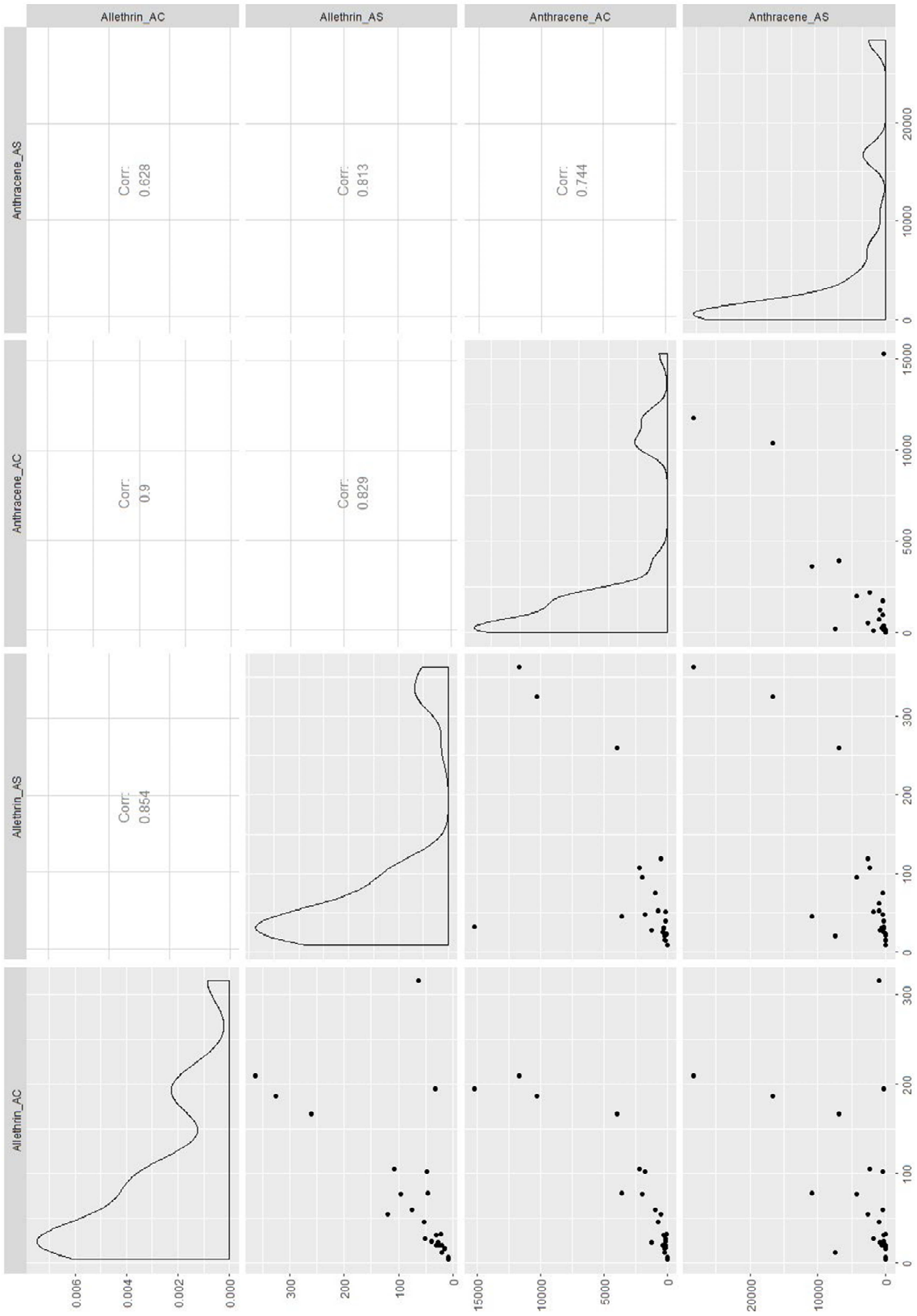


Figure IV-27 : Corrélations entre Alléthrine et Anthracène dans l'air

La Perméthrine est un pesticide très répandu utilisé contre les insectes volants et rampants par pulverisation directe sur les surfaces ou les textiles. C'est un polluant qui fait partie des plus retrouvés (plus de 95% des logements) par l'OQAI dans son premier bilan de la contamination des logements français en composés organiques semi-volatils (OQAI, 2015). On retrouve une bonne corrélation entre les concentrations de Perméthrine dans l'air de la chambre et dans l'air du salon (0,597) (Figure IV-28). La poussière et l'air présentent des coefficients plus faibles, ce qui s'explique peut être par la faible durée de vie de la molécule de Perméthrine. Les concentrations dans l'air et dans les cheveux montrent des coefficients de corrélation similaires entre l'air de la chambre (0,233) et l'air du salon (0,203), ce qui semble indiquer une répartition homogène du polluant, l'utilisation la plus courante consistant à pulveriser le produit sur tous les textiles, et dans le cas du chien, à traiter l'animal par une solution diluée de Perméthrine. Un logement possedait un chien, mais ne présente pas de caractéristiques particulières par rapports aux autres logements où de la Perméthrine à été retrouvée et qui ne possédent pas de chien.

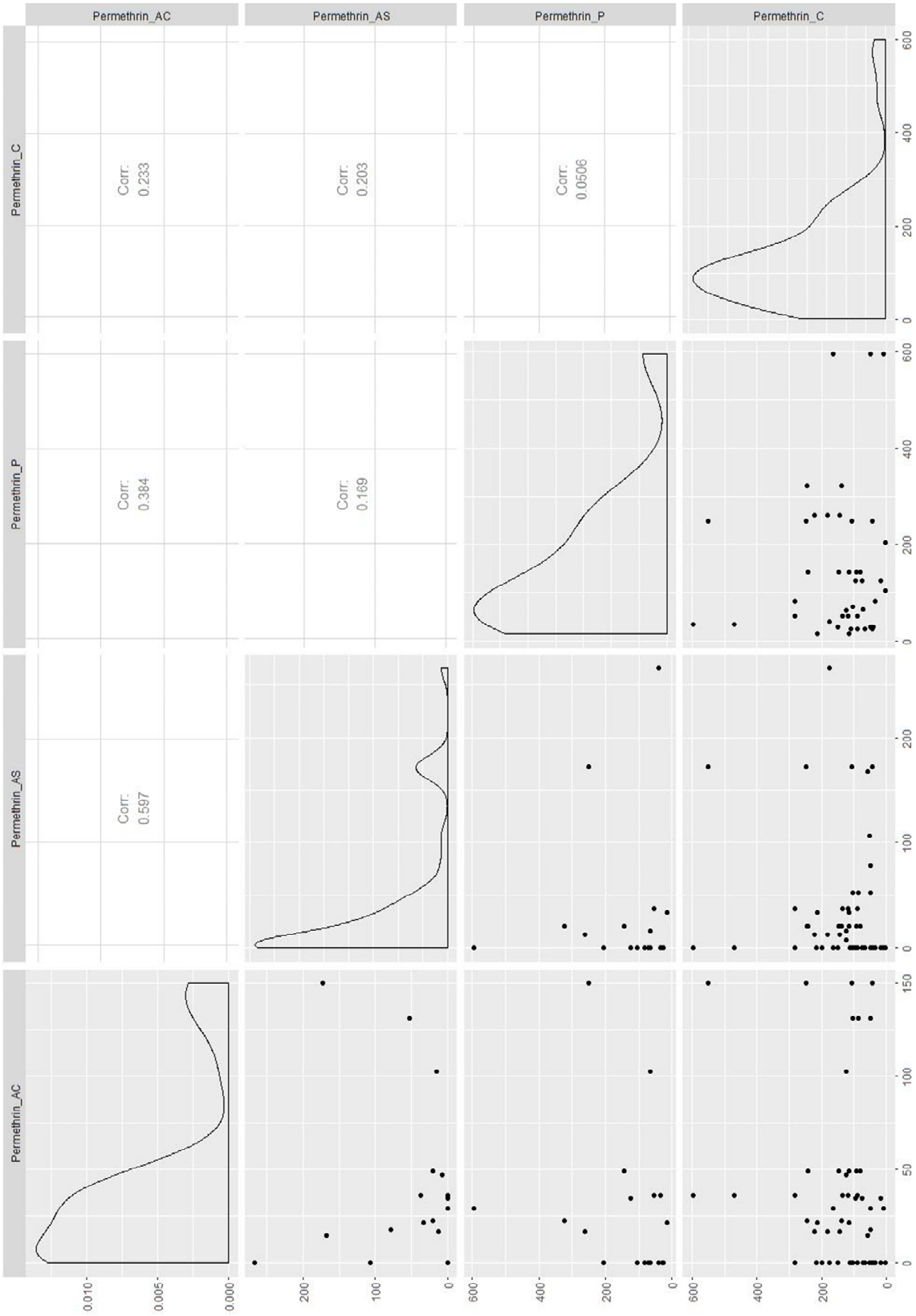


Figure IV-28 : Corrélations inter-matrices pour la Perméthrine

Le β-Endosulfane est un pesticide agricole à effet insecticide. Il est interdit d'utilisation en France depuis 2007, mais est pourtant retrouvé une décennie plus tard dans l'air et la poussière de logements essentiellement situés en milieu rural. Ce pesticide peut provenir de sols pollués, avoir été transporté sur de longues distances (Scheyer et al. 2007), ou être employé frauduleusement.

Dans le cas du β-Endosulfane, tout comme les PCB, le faible coefficient de corrélation entre les concentrations de β-Endosulfane dans l'air de la chambre et l'air du salon (Figure IV-29) semblent indiquer une source extérieure au logement. De plus, les coefficients de corrélation entre les concentrations dans l'air et dans la poussière (0,727 pour la chambre, et 0,607 pour le salon) semblent indiquer une origine dans l'infiltration de poussière extérieure dans le logement.

Les corrélations réalisées entre les concentrations de β-Endosulfane dans les cheveux et dans les matrices environnementales donnent des coefficients faibles pour l'air (0,128 pour la chambre et 0,145 pour le salon) et un coefficient plus élevé pour la poussière (0,448) ce qui suggère une exposition exclusivement due à la poussière, et corrobore l'hypothèse selon laquelle ce pesticide se retrouve dans le logement par pénétration de la poussière qui le contient.

Notons l'excellent coefficient de corrélation pour les concentrations de β-Endosulfane entre l'air du salon et l'air de la chambre en milieu urbain (0,80), qui s'explique par le grand nombre de faibles valeurs de concentrations retrouvées dans l'air en milieu urbain par rapport aux valeurs plus fortes (et plus variables) observées en milieu rural. Des concentrations en β-Endosulfane plus fortes dans la poussière induisent les anti-corrélations observées en milieu urbain, car le pesticide est moins observé dans l'air qu'il n'est observé dans la poussière.

Figure IV-29 : Corrélations inter-matrices pour le β-Endosulfane

Éléments métalliques

Après analyse des corrélations (Figure IV-30), il s'est avéré que les concentrations d'éléments métalliques dans les matrices poussières et cheveux étaient difficilement reliées. En observant le corrélogramme obtenu pour les éléments métalliques, on remarque une sorte de damier entre corrélations et anti-corrélations. Globalement, les corrélations concernent les éléments métalliques dans les poussières tandis que les anti-corrélations concernent les éléments métalliques dans les cheveux. Cette observation résulte des quantités très différentes des éléments métalliques les uns par rapport aux autres entre poussières et cheveux, ce qui ramène à la difficulté d'une corrélation inter matrices.

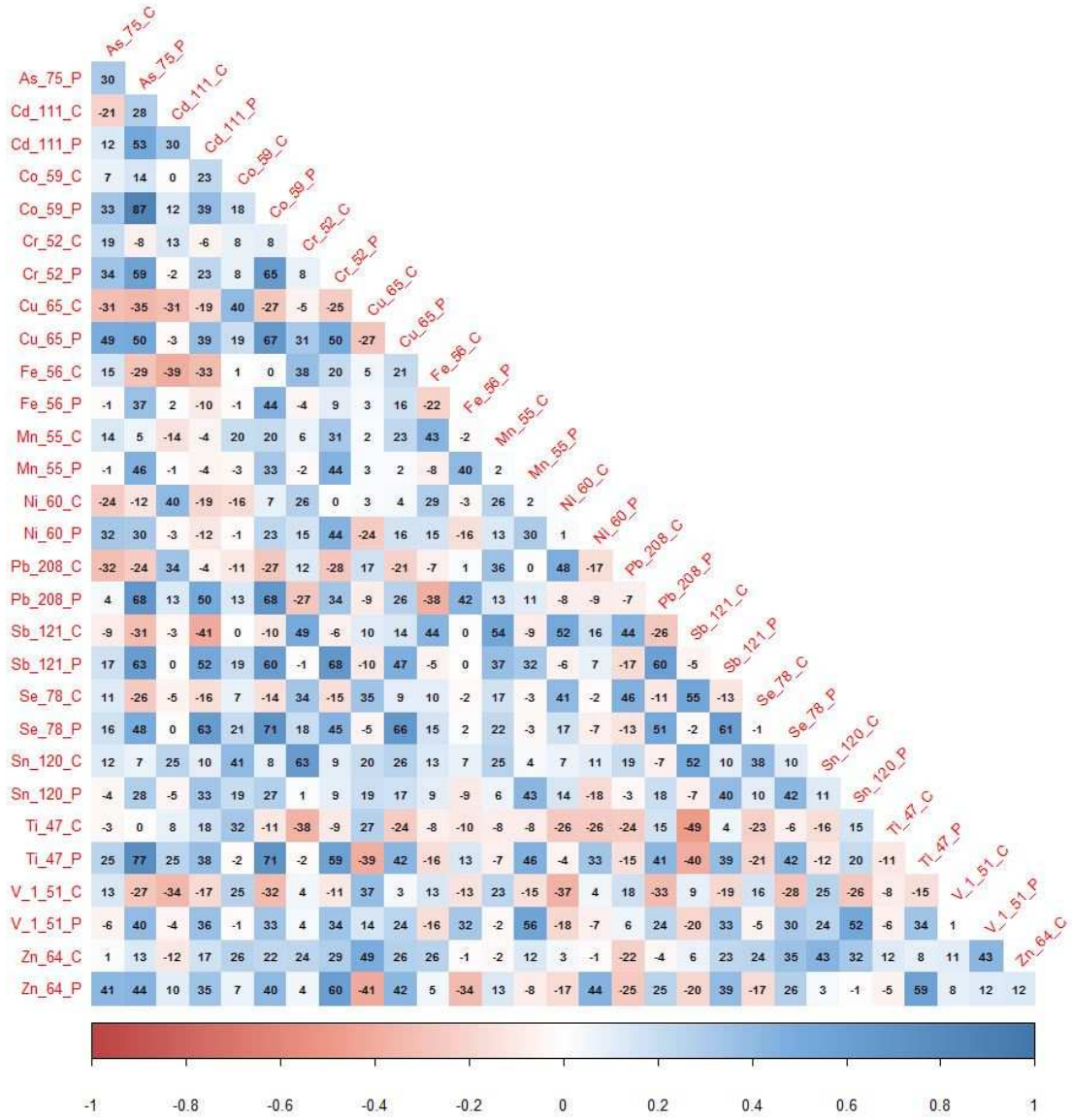


Figure IV-30 : Corrélogramme obtenu pour les éléments métalliques

Seul l'Arsenic est retrouvé dans la poussière et dans les cheveux avec un coefficient de corrélation significatif (0,304), mais les très faibles quantités de cet

élément retrouvées dans les poussières et les cheveux ont probablement artificiellement augmenté la valeur du coefficient. Il est donc impossible de conclure quant à l'existence d'une corrélation.

VI. Conclusion

Des essais de bioaccessibilité ont été réalisés de manière à estimer la fraction des polluants solubles dans les fluides biologiques humains. L'expérience a montré une difficulté à analyser tous les composés choisis et à établir une relation entre la poussière et les fluides biologiques. Elle permet néanmoins de se rendre compte des processus qui entrent en jeu lors de l'ingestion de poussière, et donne une bonne idée des composés solubilisables dans les fluides digestifs et qui seront donc potentiellement transférés dans le sang.

Après établissement de la base de données rassemblant tous les résultats obtenus au cours de la campagne de mesure, celle-ci a été nettoyée de ses valeurs aberrantes et inexploitables. Après organisation des composés, un code alphanumérique unique portant les informations de foyer, de personne, de mois et de matrice a été assigné à chaque échantillon. Les variables dites qualitatives, représentées par les informations tirées des questionnaires telles que nature du logement, présence d'une source de combustion ou densité du trafic routier, ont été ajoutées pour chaque ligne de la base.

Une étude des variations temporelles des composés étudiés a permis de se rendre compte de l'influence de l'air extérieur sur la composition de l'air intérieur, et des tendances de certaines familles.

Une analyse en composante principale (ACP) sur des valeurs centrées réduites a tout d'abord permis de se représenter de manière simple un jeu de données complexe à appréhender. Malgré le manque d'explicativité des axes de l'analyse, dont l'inertie dépassait rarement les 25%, certaines tendances ont pu être dégagées et ont conduit à la mise en avant de relations utiles pour mener à bien les corrélations.

Toute une série de corrélations ont été réalisées pour chaque famille de composés, ou entre les familles, et ont révélé l'impossibilité de réaliser des corrélations, en l'état actuel des choses, pour certaines familles telles que les PCB ou les Phtalates en raison de leur ubiquité au niveau de leurs sources. Les HAP semblent pouvoir être corrélés à condition de bien identifier leur(s) source(s). Ce sont les pesticides, et particulièrement les pyréthroïdes, qui semblent être les polluants dont le comportement est le plus prévisible, probablement car leur source est souvent bien définie et ponctuelle. Les éléments métalliques quant à eux ont été difficilement corrélables entre matrices biologique et environnementale lors de cette étude.

Références

Barnier, J., **2017**. explor: Interactive Interfaces for Results Exploration. R package version 0.3.2. https://CRAN.R-project.org/package=explor

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., Angerer, J., **2007**. Phthalates: Toxicology and exposure. International Journal of Hygiene and Environmental Health 210, 623–634.

Jamshidi, A., Hunter, S., Hazrati, S., Harrad, S., **2007**. Concentrations and Chiral Signatures of Polychlorinated Biphenyls in Outdoor and Indoor Air and Soil in a Major U.K. Conurbation. Environmental Science & Technology 41, 2153–2158.

Le, S., Josse, J., Husson, F., **2008**. FactoMineR: An R Package for Multivariate Analysis. Journal of Statistical Software, 25(1), 1-18.

Lewis, R.G., **2001**. Pesticides. Dans : Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F. (Eds.), Indoor Air Quality Handbook. McGraw-Hill, New York, 35.1-35.17.

Observatoire de la Qualité de l'Air Interieur (OQAI), **2015**. Premier état de la contamination des logements français en composés organiques semi-volatils : pesticides, phtalates, retardateurs de flamme, etc. Bulletin de l'OQAI n°9

R Core Team **2017**. R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL https://www.R-project.org/.

Rakkestad, K.E., Dye, C.J., Yttri, K.E., Holme, J.A., Hongslo, J.K., Schwarze, P.E., Becher, R., **2007**. Phthalate levels in Norwegian indoor air related to particle size fraction. Journal of Environmental Monitoring 9, 1419.

Rudel, R.A., Camann, D.E., Spengler, J.D., Korn, L.R., Brody, J.G., **2003**. Phthalates, Alkylphenols, Pesticides, Polybrominated Diphenyl Ethers, and Other Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air and Dust. Environmental Science & Technology 37, 4543–4553

Saffari, A., Daher, N., Shafer, M.M., Schauer, J.J., Sioutas, C., **2013**. Seasonal and spatial variation of trace elements and metals in quasi-ultrafine (PM0.25) particles in the Los Angeles metropolitan area and characterization of their sources. Environmental Pollution 181, 14–23.

Scheyer, A., Morville, S., Mirabel, P., Millet, M., **2007**. Pesticides analysed in rainwater in Alsace region (Eastern France): Comparison between urban and rural sites. Atmospheric Environment 41, 7241–7252.

Wei, T., Simko, V., **2016**. corrplot: Visualization of a Correlation Matrix. R package version 0.77. https://CRAN.R-project.org/package=corrplot

Conclusion et perspectives

Cette étude exploratoire devait étudier à petite échelle la possibilité d'utiliser des matrices environnementales à la place du biomonitoring, facilitant ainsi l'étude de l'exposition des personnes en remplaçant les prélèvements biologiques invasifs par des prélèvements environnementaux plus simple à collecter.

Une méthode d'analyse rapide et peu couteuse d'une centaine de composés choisis, caractéristiques de l'air intérieur en Alsace, dans diverses matrices a été mise au point. De même, un système de prélèvement de poussière peu couteux, efficace, et compatible avec les composés recherchés a été développé au travers de l'élaboration d'une tête de prélèvement en aluminium adaptable aux aspirateurs du commerce. Cette tête de prélèvement a été conçue pour accueillir une mousse de Carbure de Silicium (SiC) présentant des propriétés (telles que surface spécifique et porosité) qui en font un adsorbant mixte permettant de piéger phase particulaire et phase gazeuse.

Par le biais de l'ASPA, des personnes résident dans des logements situés aux alentours de Strasbourg ont été contactées, et invitées à participer à cette étude de la qualité de l'air intérieur et de l'exposition aux polluants pour une année. Bénéficiant de l'expérience de l'ASPA pour les campagnes de mesures, une convention liant les particuliers et le laboratoire et régissant le déroulement des prélèvements et le devenir des résultats a été mise en place. Un questionnaire sur le logement échantillonné et sur les habitudes de vie de ses habitants a été créé afin de recueillir un maximum d'informations qui se sont révélées utiles pour l'interprétation des résultats.

L'étude a été menée sur les logements chaque mois durant un an. Celle-ci, réalisée sur un effectif réduit d'une dizaine de logements, est plus représentative de la situation locale que nationale, et donne une dispersion des résultats trop importante pour pouvoir être extrapolée au niveau national. De plus, la mesure de la pollution de l'air intérieur au sein des logements ne représente qu'une partie de l'exposition totale des personnes, ce qui permet à des facteurs extérieurs de biaiser les interprétations. Les résultats obtenus permettent donc de dégager des tendances, mais pas encore de construire un modèle statistiquement fiable d'estimation de l'exposition.

A partir des corrélations réalisées, on identifie au moins cinq composés qui sont corrélés entre les matrices environnementales et biologiques, dont trois sont des pesticides. Les pesticides sont plus simples à corréler, particulièrement parce que leur présence résulte d'une application ponctuelle, et qu'ils se retrouvent bien dans les cheveux.

Il s'avère que les PCB sont soit trop peu retrouvés, soit retrouvés de manière très variable en raison de leur origine extérieure au logement pour être corrélés avec l'environnement intérieur. De même, les phtalates présentent bien trop de sources associées aux activités quotidiennes de la population pour que la seule exposition dans

le logement soit prise en compte. On pourrait imaginer réaliser une étude sur des personnes qui ne sortent jamais de chez elles et sont ainsi exposées en permanence aux mêmes sources. Plus généralement, il faudrait dans le cas particulier des PCB et phtalates étudier l'air extérieur, prendre en compte l'aération des logements, et échantillonner tous les lieux de passage des personnes (maison, voiture, travail…) ou suivre directement l'exposition personnelle par le biais d'un capteur passif portatif. Certains HAP peuvent être corrélés, à condition que leurs sources soient parfaitement identifiées (type de combustion). Il faudrait réaliser l'étude pour les HAP en déterminant des composés traceurs spécifiques au logement, ou reprendre les solutions proposées pour les PCB et les Phtalates.

L'air semble être la matrice la plus représentative pour étudier l'exposition des personnes aux composés organiques les plus volatils, et la poussière présente l'avantage de servir de capteur naturel aux polluants organiques en plus d'être facile à récolter. Un échantillonnage actif de l'air pourrait être un bon moyen de gagner en temps et en précision pour les analyses. Il est imaginable pour une future étude de développer un système portatif de pompe avec tube Tenax, éventuellement utilisable par les particuliers, afin que ceux-ci puissent réaliser le prélèvement et ensuite envoyer tube Tenax, poussière et cheveux par la poste au laboratoire, ce qui permettrait une étude à beaucoup plus grande échelle. Il serait alors intéressant d'estimer un débit d'échantillonnage pour les différents modes de prélèvement pour chaque molécule étudiée, et de réaliser le suivi de paramètres tels que température et humidité dans le logement afin d'estimer le relargage dans la phase gazeuse de polluants adsorbés sur les poussières. Il faudrait peut être également réaliser une étude préliminaire visant à corréler les quantités de polluants entre les matrices biologiques en prenant pour référence le sang afin de vérifier quelles matrices sont les plus adaptées pour les différentes familles de composés.

Cette étude exploratoire a révélé la possibilité de l'utilisation des prélèvements environnementaux pour l'évaluation de l'exposition, particulièrement pour les pesticides. Fort de l'expérience acquise durant cette campagne de mesure, il faudra remanier la liste des composés analysés afin de l'ajuster et refaire une étude plus ciblée à grande échelle, ce qui permettrait également d'obtenir des échantillons contenant des composés qui n'ont jamais été détectés au cours de cette étude.

Annexes

Annexe I : Questionnaire « Habitat et habitudes de vie »

Annexe II : Plaquette explicative de l'étude

Annexe III : Détails des composés analysés

Annexe IV : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique

Annexe V : Publication issue de l'application de la méthode analytique aux HAP

Annexe VI : Forme de la base de données brute

Annexe VII : Scripts R utilisés pour le traitement statistique des données

Annexe I : Questionnaire « Habitat et habitudes de vie »

Questionnaire habitat et habitudes de vie

Ce document vise à établir la constitution de la structure et les habitudes de vie de ses habitants au moyen de questions qui pourront être complétées par des remarques ou toute autre observation utile.

Date : ...../...../.....

Civilité

Nom : .....

Prénom : .....

Adresse : .....

.....

Téléphone : .....

Adresse mail : .....

Logement

Type de logement : Appartement ☐ Maison ☐ Autre : .....

Age du bâtiment : .....

Si rénové, préciser : .....

.....

.....

.....

Surface habitable : ..... m²

Nombre de pièces : .....

(Si possible, réaliser un rapide croquis de la disposition des pièces dans le cadre de droite. Ne pas hésiter à faire figurer le maximum d'informations utiles, telles que : fenêtre, aération, cheminée, poêle...)

Matériaux employés : Brique, parpaings ☐ Panneaux ☐ Bois ☐

Autre : .....

Poutres : Apparentes ☐ Chaulées ☐ **Boiseries** : Lambris ☐ Parquet ☐

Ventilation : Mécanique (VMC) ☐ Naturelle ☐ Absente ☐

Remarques : .....

.....

.....

Localisation

Environnement immédiat : Rural ☐ Urbain ☐

Rural : Champs cultivés ☐ Arbres fruitiers ☐ Elevage ☐

Autre / Précision : .....

Urbain : Centre ☐ Banlieue ☐ Zone industrielle ☐ Zone commerciale ☐

Autre / Précision : .....

.....

Trafic routier : Très dense ☐ Dense ☐ Peu dense ☐ Inexistant ☐

Proximité d'infrastructures : Station service ☐ Gare routière ☐
Autoroute ☐

Remarques : .....

.....

.....

Les différentes pièces

Le tableau suivant vise à synthétiser les informations relatives à la constitution de chaque pièce échantillonnée. Ne pas hésiter à y faire figurer un maximum d'informations.

		Pièce 1	Pièce 2	Pièce 3	Pièce 4	Pièce 5 .....
Généralités	Temps moyen estimé passé dans la pièce par jour					
	Frequence du nettoyage					
	Aération					
Revêtement	Mur					
	Sol					
	Plafond					
Mobilier	Bois massif					
	Bois aggloméré					
	Textiles					
	Rembourrage					
	Tapis					
Appareils et décoration	Plastiques					
	Electronique					
	Plantes d'intérieur					
Habitudes de vie	Usage de pesticides					
	Encens, parfums, bougies					
	Animaux					
	Chauffage, cuisson					

Informations complémentaires

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Annexe II : Plaquette explicative de l'étude

Qualité de l'air intérieur et exposition humaine

Un air intérieur pollué ?

A priori, l'air à l'intérieur de nos habitations semble plus sain que celui de l'extérieur. Pas de voitures, pas d'épandage de produits chimiques comme à l'extérieur… Pourtant, les sources de polluants dans l'air intérieur sont nombreuses. Si on ajoute à cela la pollution extérieure qui s'invite discrètement chez nous, on obtient une atmosphère faussement propre donnant l'illusion d'un intérieur sain.

D'où viennent les polluants des maisons ?

A l'intérieur, presque tous les matériaux émettent des polluants. Le bois, les colles, les vernis, les produits d'entretien ou cosmétiques, les appareils électroniques, les coussins, les matelas, les plastiques, les bougies ou encens, cigarettes pour les fumeurs… et ils ont la belle vie, protégés comme ils le sont du soleil, du vent et de la pluie ! Ils s'accumulent donc dans les poussières et dans l'air en quantités plus ou moins importantes.

Représentent-ils un danger ?

Comme toute espèce chimique, les polluants de l'air intérieur peuvent avoir un effet sur la santé. La dose faisant le poison, la présence des polluants n'est pas forcément synonyme de danger pour la santé si les quantités sont trop faibles pour représenter un risque !

Comment savoir s'il y a un risque ?

Pour connaitre le risque lié à l'exposition des personnes aux polluants, il faut réaliser des analyses biologiques complexes, ce qui fait qu'il est difficile de réaliser une surveillance étendue et régulière. Il est possible de mesurer les quantités de polluants dans l'environnement intérieur, mais sans pouvoir en déduire la teneur réellement présente dans l'organisme. L'idéal serait de pouvoir comparer les deux, et c'est le but de notre étude.

Le projet :

Trouver une relation entre les quantités de polluants qui pourraient se trouver dans l'environnement intérieur et dans le corps de ceux qui y seraient exposés. Pour cela, il faut des personnes volontaires chez qui des prélèvements de poussière et d'air peuvent être effectués, ce sont les « **Prélèvements Environnementaux** » ainsi que des prélèvements de cheveux et de salive, qui sont les « **Prélèvements Biologiques** ». Ces logements ne doivent pas forcement être pollués, l'important est qu'ils soient représentatifs.

- Prélèvements Environnementaux :

Ils consistent à prélever de la poussière au sol et de l'air dans l'espace de vie intérieur pour analyser en laboratoire les polluants qui peuvent s'y trouver. La poussière est prélevée au moyen d'un embout spécial pour aspirateur. Pour l'air, ce sont de petits tubes qui, placés plusieurs jours à l'air libre, captent les polluants gazeux (Photo de gauche. La pièce de 10 centimes d'Euro donne l'échelle). Il est également possible d'utiliser une pompe pour faire passer l'air au travers du tube et ainsi aller plus vite (Photo de droite. L'appareil est grand comme une règle de 30 cm et moitié moins large)

- Prélèvements Biologiques :

Ils consistent à prélever chez les habitants du logement volontaire une petite mèche de cheveux ainsi qu'un peu de salive. L'analyse en laboratoire permet de connaitre quels polluants sont assimilés dans le corps humain, et en quelles quantités.

Organisation

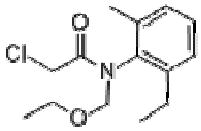
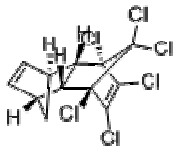
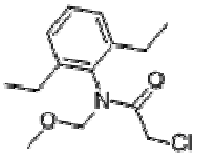
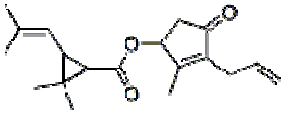
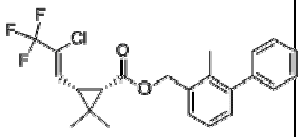
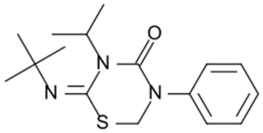
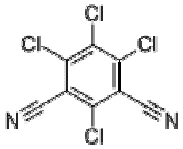
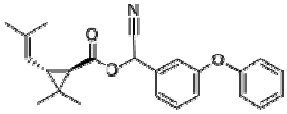
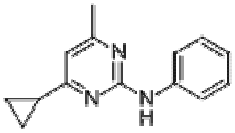
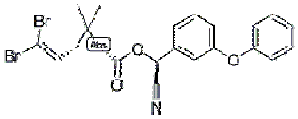
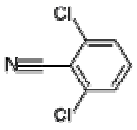
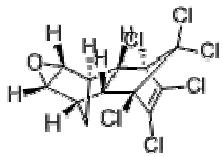
Les prélèvements environnementaux (poussière, air) et biologiques (cheveux, salive) se font sur une année à raison d'un prélèvement par mois durant 12 mois. Les volontaires répondent à un questionnaire qui permet de localiser les possibles sources de pollution. Ils sont accompagnés et tenus informés pendant toute la durée du projet. Le projet n'empiétera pas sur la vie personnelle des volontaires, les prélèvements ne devant pas durer plus d'une heure par mois, et ne sera donc pas une contrainte pour eux. Tous les résultats et informations collectées seront anonymes de manière à garantir la vie privée des volontaires.

Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une thèse de doctorat soutenue par :

Région Alsace — cnrs dépasser les frontières — UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — MINES Douai

Annexe III : Détails des composés analysés

Pesticides non dérivés

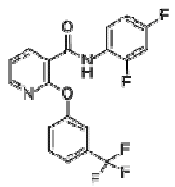
Nom	Formule	Nom	Formule
Acetochlore $C_{14}H_{20}ClNO_2$ MM = 269,8 g/mol CAS : 34256-82-1		Aldrine $C_{12}H_8Cl_6$ MM = 364,91 g/mol CAS : 309-00-2	
Alachlore $C_{14}H_{20}ClNO_2$ MM = 269,8 g/mol CAS : 15972-60-8		Alléthrine $C_{19}H_{26}O_3$ MM = 302,41 g/mol CAS : 584-79-2	
Bifenthrine $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$ MM = 422,87 g/mol CAS : 82657-04-3		Buprofezine $C_{16}H_{23}N_3OS$ MM = 305,4 g/mol CAS : 953030-84-7	
Chlorothalonil $C_8Cl_4N_2$ MM = 265,91 g/mol CAS : 1897-45-6		Cyphénothrine $C_{24}H_{25}NO_3$ MM = 375,46 g/mol CAS : 39515-40-7	
Cyprodinil $C_{14}H_{15}N_3$ MM = 225,29 g/mol CAS : 121552-61-2		Deltaméthrine $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ MM = 505,2 g/mol CAS : 52918-63-5	
Dichlobenil $C_7H_3Cl_2N$ MM = 172,01 g/mol CAS : 1194-65-6		Dieldrine $C_{12}H_8Cl_6O$ MM = 380,91 g/mol CAS : 60-57-1	

Diflufenicanil

$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$

MM = 394,29 g/mol

CAS : 83164-33-4

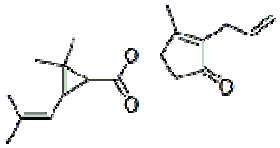


Esbiothrine

$C_{19}H_{26}O_3$

MM = 302,41 g/mol

CAS : 84030-86-4

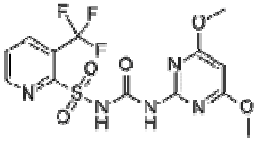


Flazasulfuron

$C_{13}H_{12}F_3N_5O_5S$

MM = 407,33 g/mol

CAS : 104040-78-0

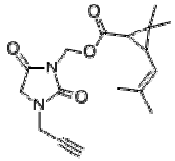


Imiprothrine

$C_{17}H_{22}N_2O_4$

MM = 318,4 g/mol

CAS : 72963-72-5

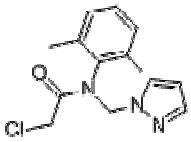


Metazachlore

$C_{14}H_{16}ClN_3O$

MM = 277,75 g/mol

CAS : 67129-08-2

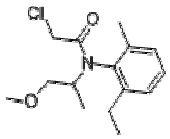


Metolachlore

$C_{15}H_{22}ClNO_2$

MM = 283,8 g/mol

CAS : 51218-45-2

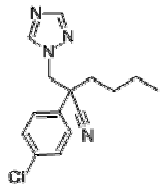


Myclobutanil

$C_{15}H_{17}ClN_4$

MM = 288,78 g/mol

CAS : 88671-89-0

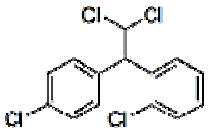


o,p'-DDD

$C_{14}H_{10}Cl_4$

MM = 320,04 g/mol

CAS : 53-19-0

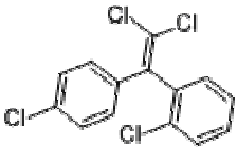


o,p'-DDE

$C_{14}H_8Cl_4$

MM = 318,03 g/mol

CAS : 3424-82-6

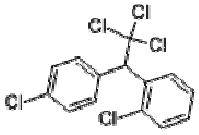


o,p'-DDT

$C_{14}H_9Cl_5$

MM = 354,49 g/mol

CAS : 789-02-6

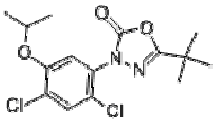


Oxadiazon

$C_{15}H_{18}Cl_2N_2O_3$

MM = 345,22 g/mol

CAS : 19666-30-9

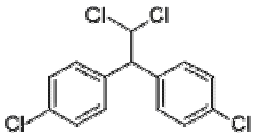


p,p'-DDD

$C_{14}H_{10}Cl_4$

MM = 320,04 g/mol

CAS : 72-54-8

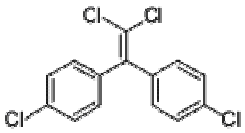


p,p'-DDE

$C_{14}H_8Cl_4$

MM = 318,03 g/mol

CAS : 72-55-9

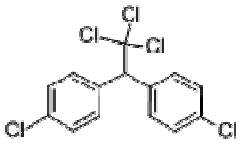


p,p'-DDT

$C_{14}H_9Cl_5$

MM = 354,49 g/mol

CAS : 50-29-3

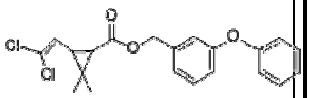


Perméthrine

$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$

MM = 391,29 g/mol

CAS : 52645-53-1

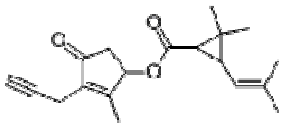


Pralléthrine

$C_{19}H_{24}O_3$

MM = 300,39 g/mol

CAS : 23031-36-9

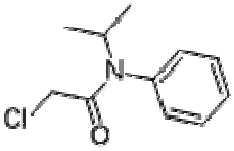


Propachlore

$C_{11}H_{14}ClNO$

MM = 211,69 g/mol

CAS : 1918-16-7

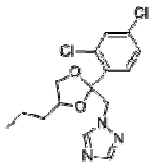


Propiconazole

$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$

MM = 342,22 g/mol

CAS : 60207-90-1

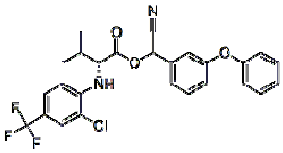


Tau-Fluvalinate

$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$

MM = 502,93 g/mol

CAS : 102851-06-9

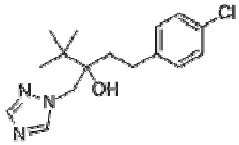


Tebuconazole

$C_{16}H_{22}ClN_3O$

MM = 307,82 g/mol

CAS : 107534-96-3

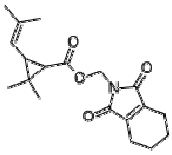


Tetraméthrine

$C_{19}H_{25}NO_4$

MM = 331,41 g/mol

CAS : 7696-12-0

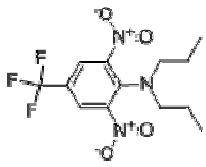


Trifluraline

$C_{13}H_{16}F_3N_3O_4$

MM = 335,28 g/mol

CAS : 1582-09-8

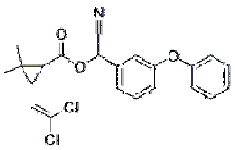


α-cyperméthrine

$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

MM = 416,3 g/mol

CAS : 67375-30-8

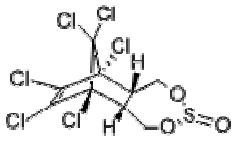


α-endosulfane

$C_9H_6Cl_6O_3S$

MM = 406,93 g/mol

CAS : 959-98-8

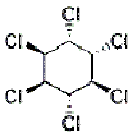


α-HCH

$C_6H_6Cl_6$

MM = 290,83 g/mol

CAS : 319-84-6

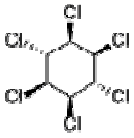


γ-HCH

$C_6H_6Cl_6$

MM = 290,83 g/mol

CAS : 58-89-9

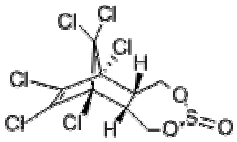


β-endosulfane

$C_9H_6Cl_6O_3S$

MM = 406,93 g/mol

CAS : 33213-65-9

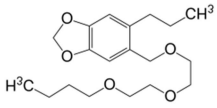


Butoxyde de pipéronyle

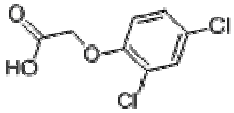
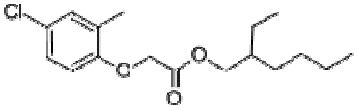
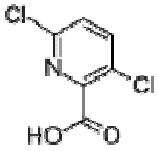
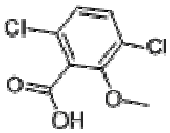
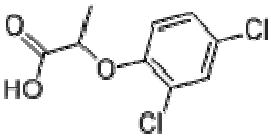
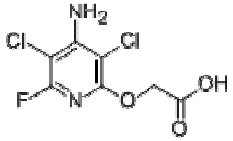
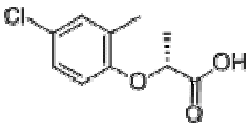
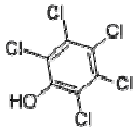
$C_{19}H_{30}O_5$

MM = 338,43 g/mol

CAS : 51-03-6



Pesticides dérivés

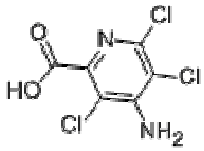
Nom	Formule	Nom	Formule
2,4-D $C_8H_6Cl_2O_3$ MM = 221,04 g/mol CAS : 94-75-7		2,4-MCPA $C_{17}H_{25}ClO_3$ MM = 312,83 g/mol CAS : 29450-45-1	
Clopyralid $C_6H_3Cl_2NO_2$ MM = 192 g/mol CAS : 1702-17-6		Dicamba $C_8H_6Cl_2O_3$ MM = 221,04 g/mol CAS : 1918-00-9	
Dichlorprop $C_9H_8Cl_2O_3$ MM = 235,06 g/mol CAS : 120-36-5		Fluroxypyr $C_7H_5Cl_2FN_2O_3$ MM = 255,03 g/mol CAS : 69377-81-7	
Mecoprop-p $C_{10}H_{11}ClO_3$ MM = 214,65 g/mol CAS : 16484-77-8		Pentachlorophenol C_6HCl_5O MM = 266,34 g/mol CAS : 87-86-5	

Picloram

$C_6H_3Cl_3N_2O_2$

MM = 241,46 g/mol

CAS : 1918-02-1

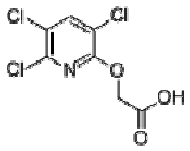


Triclopyr

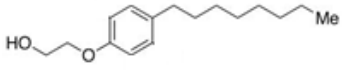
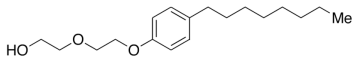
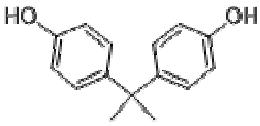
$C_7H_4Cl_3NO_3$

MM = 256,47 g/mol

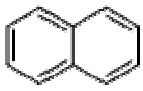
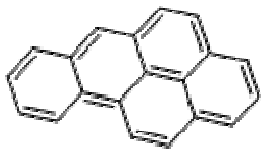
CAS : 55335-06-3



Alkylphénols

Nom	Formule	Nom	Formule
4-nonylphenol $C_{15}H_{24}O$ MM = 220,35 g/mol CAS : 104-40-5		Octylphenol monoethoxylate $C_{16}H_{26}O_2$ MM = 250,38 g/mol CAS : 2315-67-5	
4-octylphenol $C_{14}H_{22}O$ MM = 206,32 g/mol CAS : 1806-26-4		Octylphenol diethoxylate $C_{16}H_{30}O_3$ MM = 294,95 g/mol CAS : 2315-61-9	
Bisphenol A $C_{15}H_{16}O_2$ MM = 228,29 g/mol CAS : 80-05-7			

HAP

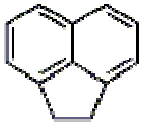
Nom	Formule	Nom	Formule
Naphtalène $C_{10}H_8$ MM = 128,7 g/mol CAS : 91-20-3		Benzo[a]pyrène $C_{20}H_{12}$ MM = 252,31 g/mol CAS : 50-32-8	

Acénaphtène

$C_{12}H_{10}$

MM = 154,2 g/mol

CAS : 83-32-9

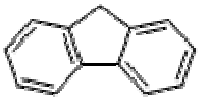


Fluorène

$C_{13}H_{10}$

MM = 166,22 g/mol

CAS : 86-73-7

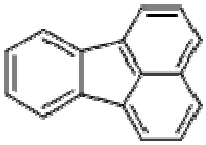


Fluoranthène

$C_{16}H_{10}$

MM = 202,25 g/mol

CAS : 206-44-0

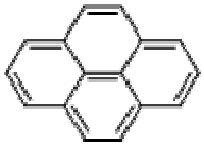


Pyrène

$C_{16}H_{10}$

MM = 202,25 g/mol

CAS : 129-00-0

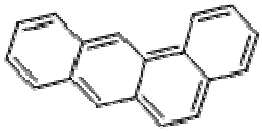


Benzo[a]antracène

$C_{18}H_{12}$

MM = 228,29 g/mol

CAS : 56-55-3

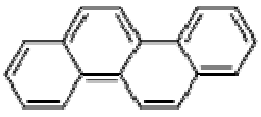


Chrysène

$C_{18}H_{12}$

MM = 228,29 g/mol

CAS : 218-01-9

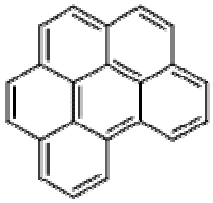


Benzo[g,i,h]pérylène

$C_{22}H_{12}$

MM = 276,33 g/mol

CAS : 191-24-2

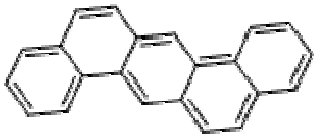


Dibenzo[a,h]antracène

$C_{22}H_{14}$

MM = 278 g/mol

CAS : 53-70-3

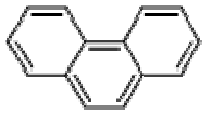


Phénanthrène

$C_{14}H_{10}$

MM = 178,23 g/mol

CAS : 85-01-8

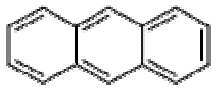


Anthracène

$C_{14}H_{10}$

MM = 178,23 g/mol

CAS : 120-12-7

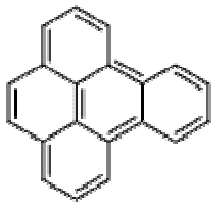


Benzo[e]pyrène

$C_{20}H_{12}$

MM = 252,31 g/mol

CAS : 192-97-2

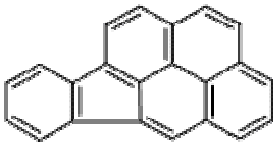


Indéno[1,2,3]pyrène

$C_{22}H_{12}$

MM = 276,33 g/mol

CAS : 139-39-5

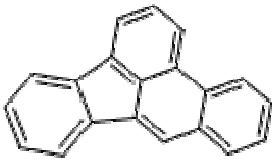


Benzo[b]fluoranthène

$C_{20}H_{12}$

MM = 252,31 g/mol

CAS : 205-99-2

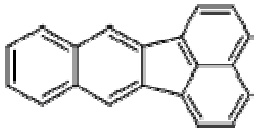


Benzo[k]fluoranthène

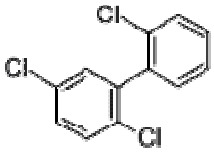
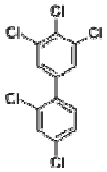
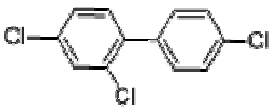
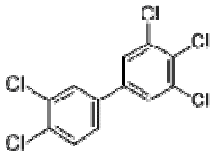
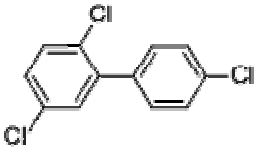
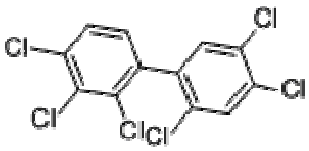
$C_{20}H_{12}$

MM = 252,31 g/mol

CAS : 207-08-9



PCB

Nom	Formule	Nom	Formule
PCB 18		**PCB 123**	
2,2',5-Trichlorobiphenyl		2',3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl	
$C_{12}H_7Cl_3$		$C_{12}H_5Cl_5$	
MM = 257,54 g/mol		MM = 326,43 g/mol	
CAS : 37680-65-2		CAS : 65510-44-3	
PCB 28		**PCB 126**	
2,4,4'-Trichlorobiphenyl		3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	
$C_{12}H_7Cl_3$		$C_{12}H_5Cl_5$	
MM = 257,54 g/mol		MM = 326,43 g/mol	
CAS : 7012-37-5		CAS : 57465-28-8	
PCB 31		**PCB 138**	
2,4',5- Trichlorobiphenyl		2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	
$C_{12}H_7Cl_3$		$C_{12}H_4Cl_6$	
MM = 257,54 g/mol		MM = 360,88 g/mol	
CAS : 16606-02-3		CAS : 35065-28-2	

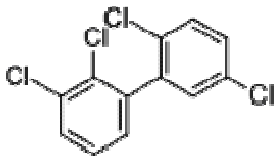
PCB 44

2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl

$C_{12}H_6Cl_4$

MM = 291,99 g/mol

CAS : 41464-39-5



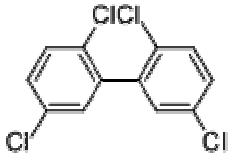
PCB 52

2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl

$C_{12}H_6Cl_4$

MM = 291,99 g/mol

CAS : 35693-99-3



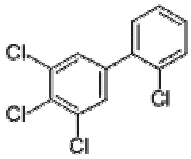
PCB 70

2,3',4',5-Tetrachlorobiphenyl

$C_{12}H_6Cl_4$

MM = 291,99 g/mol

CAS : 70362-48-0



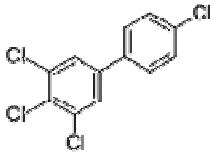
PCB 81

3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl

$C_{12}H_6Cl_4$

MM = 291,99 g/mol

CAS : 70362-50-4



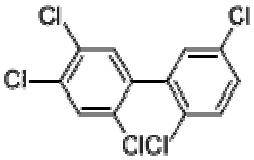
PCB 101

2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl

$C_{12}H_5Cl_5$

MM = 326,43 g/mol

CAS : 37680-73-2



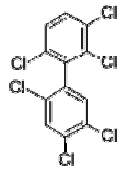
PCB149

2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 38380-04-0



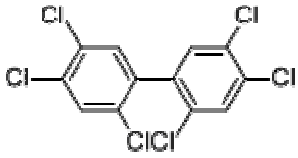
PCB 153

2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 35065-27-1



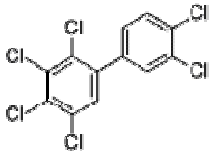
PCB 156

2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 38380-08-4



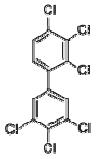
PCB 157

2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 69782-90-7



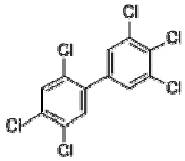
PCB 167

2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 52663-72-6



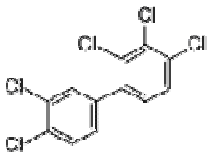
PCB 105

2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl

$C_{12}H_5Cl_5$

MM = 326,43 g/mol

CAS : 32598-14-4



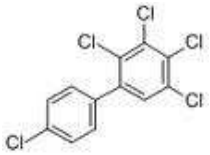
PCB 114

2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl

$C_{12}H_5Cl_5$

MM = 326,43 g/mol

CAS : 74472-37-0



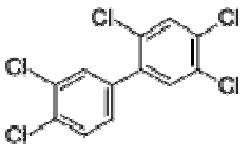
PCB 118

2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl

$C_{12}H_5Cl_5$

MM = 326,43 g/mol

CAS : 31508-00-6



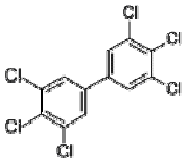
PCB 169

3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl

$C_{12}H_4Cl_6$

MM = 360,88 g/mol

CAS : 32774-16-6



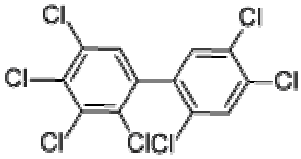
PCB 180

2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl

$C_{12}H_3Cl_7$

MM = 395,32 g/mol

CAS : 35065-29-3



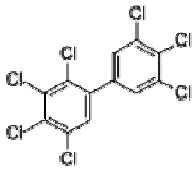
PCB 189

2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl

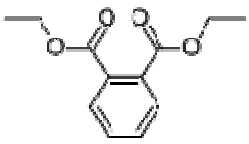
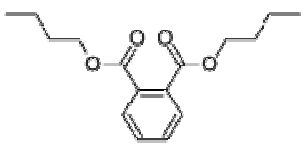
$C_{12}H_3Cl_7$

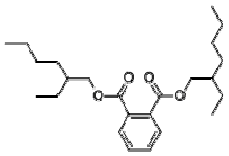
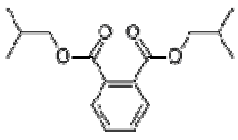
MM = 395,32 g/mol

CAS : 39635-31-9



Phtalates

Nom	Formule
Diethyl-phtalate (DEP) $C_{12}H_{14}O_4$ MM = 222,24 g/mol CAS : 84-66-2	
Dibutyl-phtalate (DBP) $C_{16}H_{22}O_4$ MM = 278,34 g/mol	

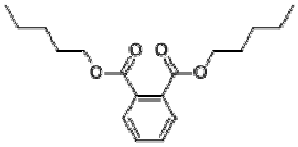
Nom	Formule
Bis-(2-ethylhexyl)-phtalate (DEHP) $C_{24}H_{38}O_4$ MM = 390,56 g/mol CAS : 117-81-7	
Di-isobutyl-phtalate (DIBP) $C_{16}H_{22}O_4$ MM = 278,34 g/mol	

CAS : 84-74-2

Dipentyl-phtalate (DPP)

$C_{18}H_{26}O_4$

MM = 306,4 g/mol

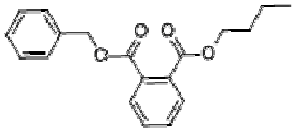


CAS : 131-18-0

Butylbenzyl-phtalate (BBP)

$C_{19}H_{20}O_4$

MM = 312,36 g/mol



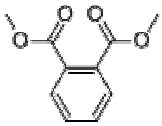
CAS : 85-68-7

CAS : 84-69-5

Dimethyl-phtalate (DMP)

$C_{10}H_{10}O_4$

MM = 194,18 g/mol



CAS : 131-11-3

Annexe IV : Tableau de synthèse des résultats du développement analytique

Famille	Composés	Ion Parent	Ions Fils	Tr (min)	Energie de collision (V)	LD ATD (ng)	*LD SPME (ng)*	LQ ATD (ng)	*LD SPME (ng)*	Recouvrement (%)
ISTD	Naphtalene d8	136	**108/132/84/82/80**	***9.25***	1,5	-	-	-	-	-
HAP	Naphtalene	128	**102/126/76/77/78**	***9.31***	1,2	**0.03**	*0,66*	**0.09**	*2,2*	89.5
Pesticides	Dichlobenil	171	**100/136**	***10.06***	1,8	**0.08**	*1,52*	**0.25**	*5,1*	95.5
Phtalates	Phtalate DMP	163	**133**/105/135	***10.35***	1,0	**0.03**	*0,48*	**0.09**	*1,6*	114.8
HAP	Acenaphtene	153	**150/151/126**	***10.83***	1,3	**0.03**	*0,66*	**0.09**	*2,2*	85.7
Phtalates	Phtalate DEP	149	**121/93**/131	***11.01***	1,0	**0.03**	*0,57*	**0.09**	*1,9*	102.3
ISTD	Trifluraline d14	315	**267/209**	***11.18***	0,8	-	-	-	-	-
Pesticides	Trifluraline	264	**206/188/171/160**	***11.23***	1,5	**0.002**	*0,044*	**0.007**	*0,1*	81.6
Pesticides	Propachlore	120	117/103/92/77	***11.33***	1,4	**0.08**	*2.0*	**0.25**	*6,7*	57.2
HAP	Fluorene	165	**163/139/115**	***11.47***	1,2	**0.03**	*0,9*	**0.09**	*3,0*	126.7
Pesticides	a-HCH	183	**147/148/145/146/109**	***12.26***	1,3	**0.07**	*1,19*	**0.22**	*4,0*	77.4
ISTD	Nitrophenol d4	200	**139/154/182**	***12.28***	1,0	-	-	-	-	-
Pesticides	Clopyralid	248	**204/168/146**	***12.42***	1,5	**0.08**	*2,24*	**0.25**	*7,5*	59.8
Pesticides	Flazasulfuron	231	216/188/131	***12.49***	1,5	**0.13**	*2,86*	**0.44**	*9,5*	44.2
PCB	PCB 18	256	**186/221**	***12.73***	1,2	**0.01**	*0,23*	**0.04**	*0,8*	63.4
Pesticides	γ-HCH	183	**147/148/145/146/109**	***12.83***	1,4	**0.07**	*1,75*	**0.22**	*5,8*	80.6
Phtalates	Phtalate DBP	149	**121**/93	***12.72***	1,0	**0.03**	*0,51*	**0.09**	*1,7*	109.6
Pesticides	Mecoprop-p	225	**209/197/163**	***12.94***	1,5	**0.13**	*1,95*	**0.44**	*6,5*	72.1
Pesticides	Dicamba	279	264/235/205	***13.14***	1,4	**0.13**	-	**0.44**	-	54.8
HAP	Phenanthrene	178	**152/176/151**	***13.26***	1,2	**0.03**	*0,66*	**0.09**	*2,2*	98.5
HAP	Anthracene	178	**152/176/151**	***13.35***	1,2	**0.03**	*0,66*	**0.09**	*2.2*	106.8
Pesticides	2,4-MCPA	211	183	***13.42***	1,3	**0.13**	-	**0.44**	-	47.4
Pesticides	Acetochlore	146	**131/118/91**	***13.47***	1,5	**0.08**	*8.0*	**0.25**	*24.0*	39.7
Pesticides	Alachlore	160	**132/117/145**	***13.64***	0,9	**0.13**	*2,73*	**0.44**	*9,1*	80.9
Pesticides	Dichlorprop	245	**209/229/217**	***13.70***	1,2	**0.13**	*3,25*	**0.44**	*10,8*	47.2
PCB	PCB 31	256	**186/151/150**	***13.78***	1,2	**0.01**	*0,24*	**0.04**	*0,8*	78.2
PCB	PCB 28	256	**186/151/150**	***13.85***	1,2	**0.01**	*0,17*	**0.04**	*0,6*	59.5
Phtalates	Phtalate DIBP	149	**121**/93	***13.87***	1,0	**0.03**	*0,72*	**0.09**	*2,4*	99.4
Pesticides	Chlorothalonil	266	**170/205/231**	***14.12***	1,7	**0.08**	*1,2*	**0.25**	*4,0*	64
Pesticides	2,4-D	213	**183/198/163**	***14.30***	1,5	**0.13**	*2,34*	**0.44**	*7,8*	40.3
PCB	PCB 52	292	**222/220/257/255**	***14.47***	1,2	**0.01**	*0,25*	**0.04**	*0,8*	90.7
Pesticides	Metolachlore	162	**133/118**	***14.59***	1,0	**0.13**	*2,86*	**0.44**	*9,5*	46.9
Phenols	4-octylphenol	165	**135**/91	***14.70***	0,9	**0.01**	*0,18*	**0.04**	*0,6*	54.3
Pesticides	Aldrine	263	**193/191/227/228**	***15.00***	1,8	**0.07**	*1,4*	**0.22**	*4,7*	65.1
PCB	PCB 44	292	**222/220/257/255**	***15.03***	1,2	**0.01**	*0,19*	**0.04**	*0,6*	61.1

Pesticides	Triclopyr	312	254	***15.00***	1,4	**0.13**	*3,25*	**0.44**	*10,8*	47.8
Pesticides	Esbiothrine	123	**81/95**	***15.36***	1,2	**0.07**	*1,82*	**0.22**	*6,1*	62.5
Pesticides	Allethrin	123	**81**/79/95/77/67	***15.36***	1,2	**0.07**	*1,61*	**0.22**	*5,4*	78.4
Pesticides	Cyprodinil	224	208	***15.63***	2,1	**0.13**	*2,34*	**0.44**	*7,8*	59.1
Pesticides	Prallethrin	123	**81/95**	***15.82***	1,3	**0.07**	*1,47*	**0.22**	*4,9*	68.3
Pesticides	Métazachlore	132	117	***15.94***	1,6	**0.13**	*3,12*	**0.44**	*10,4*	92
Phenols	4-nonylphenol	165	**135**/91	***16.03***	0,8	**0.01**	*0,15*	**0.04**	*0,5*	47.2
Phtalates	Phtalate DPP	149	**121**/93	***16.41***	1,0	**0.03**	*0,63*	**0.09**	*2,1*	100.4
PCB	PCB 70	292	**222/220/185/150**	***16.42***	1,3	**0.01**	*0,19*	**0.04**	*0,6*	64.1
Pesticides	o,p'-DDE	246	150/176	***16.70***	1,9	**0.13**	*3,25*	**0.44**	*10,8*	53.7
Phenols	Octylphenol monoethoxylate	307	**177**/195/161	***16.90***	0,9	**0.17**	*4,25*	**0.56**	*14,2*	32.2
Pesticides	Pentachlorophenol	323	**288/214/252**	***16.86***	1,5	**0.13**	*3,12*	**0.44**	*10,4*	47.2
PCB	PCB 101	326	**256/254/291**	***16.93***	1,2	**0.01**	*0,27*	**0.04**	*0,9*	85.2
HAP	Fluoranthene	202	**200**	***17.23***	1,3	**0.05**	*1,5*	**0.15**	*5,0*	62
Pesticides	Oxadiazon	175	**146/112/140**	***17.29***	1,1	**0.13**	*2,47*	**0.44**	*8,2*	62.8
Pesticides	Fluroxypyr	253	**217/159/182**	***17.15***	1,5	**0.08**	*2*	**0.25**	*6,7*	62
Pesticides	α-Endosulfan	241	**206/204/170/171**	***17.81***	1,6	**0.08**	*1,52*	**0.25**	*5,1*	84.1
Pesticides	Buprofézine	105	77	***17.63***	1,2	**0.13**	*3,9*	**0.44**	*13,0*	87.4
ISTD	**DDE d8**	**254**	**184/149/219**	***18.10***	**1,3**	-	-	-	-	-
Pesticides	p,p'-DDE	246	**176/150**	***18.07***	1,9	**0.13**	-	**0.44**	-	53.2
Pesticides	o,p'-DDD	235	**199/165/200/163**	***18.20***	1,4	**0.13**	-	**0.44**	-	38.5
HAP	Pyrene	202	**200**	***18.39***	1,2	**0.05**	*0,8*	**0.15**	*2,7*	61.9
PCB	PCB 81	292	**222/220/185/150**	***18.82***	1,3	**0.01**	*0,22*	**0.04**	*0,7*	94.4
Pesticides	Myclobutanil	179	**125/144/152**	***18.90***	1,2	**0.05**	*0,85*	**0.18**	*2,8*	54.2
Pesticides	Dieldrine	279	**243/241/206/209/207**	***18.88***	1,6	**0.07**	*1,05*	**0.22**	*3,5*	80.6
Pesticides	Picloram	297	**253/217/189**	***19.19***	2,0	**0.13**	*3,51*	**0.44**	*11,7*	47.8
PCB	PCB 149	360	**290/288/325/323**	***19.45***	1,2	**0.01**	*0,16*	**0.04**	*0,5*	59.9
Pesticides	Imiprothrin	123	**81/95**	***19.71***	1,3	**0.07**	*1,47*	**0.22**	*4,9*	69.5
ISTD	**DDT d8**	**173**	**137/138**	***20.20***	**1,6**	-	-	-	-	-
PCB	PCB 123	326	**256/254**	***19.94***	1,3	**0.01**	*0,15*	**0.04**	*0,5*	113.4
PCB	PCB 153	360	**290/288**	***20.53***	1,3	**0.01**	*0,2*	**0.04**	*0,7*	102.3
Pesticides	p,p'-DDD	235	**165/163/199/200**	***20.74***	1,5	**0.13**	-	**0.44**	-	54
PCB	PCB 114	326	**256/254**	***20.49***	1,3	**0.01**	*0,22*	**0.04**	*0,7*	105.2
Pesticides	o,p'-DDT	235	**199/165/200/163**	***20.12***	1,5	**0.13**	-	**0.44**	-	53
PCB	PCB 118	326	**256/254**	***20.18***	1,3	**0.03**	*0,78*	**0.09**	*2,6*	96.1
Phtalates	Phtalate BBP	149	**121/93**/126	***20.80***	1,0	**0.03**	*0,9*	**0.09**	*3,0*	99.9
Pesticides	β-Endosulfan	195	**159/160/123/125**	***21.15***	1,6	**0.07**	*1,82*	**0.22**	*6,1*	72.1
PCB	PCB 105	326	**256/254**	***21.36***	1,4	**0.03**	*0,81*	**0.09**	*2,7*	71.3
Pesticides	Propiconazole	173	**144/108**	***22.07***	1,6	**0.13**	*3.8*	**0.44**	*11.4*	41.7
Pesticides	Butoxyde de piperonyl	176	**131/117/145/161**	***22.05***	1,4	**0.13**	-	**0.44**	-	32.8
Pesticides	p,p'-DDT	235	**165/199/163/200**	***22.22***	1,5	**0.13**	-	**0.44**	-	44.3
PCB	PCB 138	360	**290/288/325**	***22.13***	1,3	**0.03**	*0,45*	**0.09**	*1,5*	68.9

Pesticides	Diflufénicanil	266	**218/245/183**	***23.00***	1,7	**0.07**	*2,03*	**0.22**	*6,8*	62.9
Pesticides	Tébuconazole	125	**89/99**	***23.42***	1,4	**0.13**	*3,38*	**0.44**	*11,3*	65.1
Phenols	Octylphenol diethoxylate	233	**159/177/135**/131/149/163	***23.57***	1,0	**0.17**	*10.1*	**0.56**	*30.3*	37.5
Pesticides	Bifenthrin	181	166	***23.51***	1,6	**0.07**	*1,05*	**0.22**	*3,5*	67.7
PCB	PCB 126	326	**256/254**	***23.59***	1,4	**0.03**	*0,72*	**0.09**	*2,4*	108.6
PCB	PCB 167	360	**290/288/218**	***24.16***	1,5	**0.03**	*0,84*	**0.09**	*2,8*	76
Pesticides	Tetramethrin	164	**107/93/135**	***24.42***	1,4	**0.07**	*2,1*	**0.22**	*7,0*	56.2
ISTD	**Phtalate d4**	**153**	#N/A	***24.43***	**1,0**	-	-	-	-	-
Phtalates	Phtalate DEHP	149	**121/93**/122	***24.86***	1,0	**0.03**	*0,48*	**0.09**	*1,6*	122.5
PCB	PCB 156	360	**290/288/218**	***25.33***	1,5	**0.03**	*0,78*	**0.09**	*2,6*	60.4
PCB	PCB 180	396	**324/326/361**	***25.56***	1,3	**0.03**	*0,6*	**0.09**	*2,0*	74.5
PCB	PCB 157	360	**290/288/218**	***25.44***	1,5	**0.03**	*0,54*	**0.09**	*1,8*	102.4
HAP	Benzo(a)anthracene	228	**226/202**	***25.75***	1,2	**0.05**	*1,15*	**0.15**	*3,8*	64.3
HAP	Chrysene	228	**226/202**	***25.92***	1,2	**0.05**	*1,45*	**0.15**	*4,8*	57.8
Pesticides	Cyphenothrin	181	152	***26.81***	1,7	**0.07**	*1,61*	**0.22**	*5,4*	74.5
PCB	PCB 169	360	**290/288/218**	***26.66***	1,5	**0.03**	*0,6*	**0.09**	*2,0*	85.4
Phenols	Bisphenol A	441	**327/233/267/269/323**	***26.94***	1,8	**0.03**	-	**0.09**	-	28.5
Pesticides	Permethrin	183	**168/165/153**	***27.33***	1,5	**0.07**	*1,4*	**0.22**	*4,7*	78.1
PCB	PCB 189	396	**326/324**	***27.42***	1,8	**0.03**	*0,54*	**0.09**	*1,8*	72.9
ISTD	**Trans-cypermethrin d6**	**183**	**168/165/153**	***27.54***	**0,9**	-	-	-	-	-
Pesticides	α-cypermethrin	181	152	***28.96***	1,8	**0.11**	*3,19*	**0.36**	*10,6*	69.9
HAP	Benzo(b)fluoranthene	252	**250/226**	***29.57***	1,3	**0.05**	*0,8*	**0.15**	*2,7*	72.3
HAP	Benzo(k)fluoranthene	252	**250/226**	***29.71***	1,3	**0.05**	*0,75*	**0.15**	*2,5*	68.7
Pesticides	Tau-Fluvalinate	250	/	***29.91***	1,7	**0.11**	*2,2*	**0.36**	*7,3*	45.2
HAP	Benzo(e)pyrene	252	**250/226**	***30.75***	1,3	**0.08**	*1,76*	**0.25**	*5,9*	52.9
HAP	Benzo(a)pyrene	252	**250/226**	***30.98***	1,3	**0.08**	*1,76*	**0.25**	*5,9*	43.6
Pesticides	Deltamethrine	181	152	***31.17***	1,6	**0.13**	-	**0.44**	-	42.2
HAP	Dibenzo(a,h)anthracene	278	**276**	***34.43***	1,5	**0.08**	*12.3*	**0.25**	*37.0*	39.2
HAP	Indeno(1,2,3)pyrene	276	**274**	***34.45***	1,4	**0.08**	-	**0.25**	-	48.5
HAP	Benzo(g,i,h)perylene	276	**274**	***35.93***	1,4	**0.08**	-	**0.25**	-	34.3

Annexe V : Publication issue de l'application de la méthode analytique aux HAP

POLYCYCLIC AROMATIC COMPOUNDS
http://dx.doi.org/10.1080/10406638.2016.1253594

Taylor & Francis
Taylor & Francis Group

Tenax-TA Spiking Approach of Thermal Desorption Coupled to GC–MSMS for the Quantification of PAHs in Indoor Air and Dust

Alexandre Sonnette[a,b], Maurice Millet[a], Ruben Ocampo[a], Laurent Alleman[b], and Patrice Coddeville[b]

[a]ICPEES (UMR 7515 CNRS), University of Strasbourg, Strasbourg, France; [b]Mines Douai, SAGE, Douai, France

ABSTRACT

A method coupling automated thermal desorption and gas chromatography-tandem mass spectrometry was developed and used for the quantification of 16 PAHs (acenaphthene, anthracene, benzo[a] anthracene, benzo[a]pyrene, benzo[b]fluoranthene, benzo[e]pyrene, benzo[g,h,i]perylene, benzo[k]fluoranthene, chrysene, dibenzo[a,h] anthracene, fluoranthene, fluorene, indeno(1, 2, 3)pyrene, naphthalene, phenanthrene and pyrene) in indoor air and dust. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in indoor air were sampled using Tenax-TA passive samplers (PAS) exposed during 14 days. Indoor dust, collected on filters using a modified vacuum cleaner head equipped with a sieving device, was first extracted using accelerated solvent extractor. The extract was then concentrated and deposed on a Tenax-TA tube prior to analysis. Using the same thermal desorption method for the analysis of two different matrices gives complementary results with good sensitivity. Limit of detection varied between 0.009 and 0.031 ng and between 0.076 and 0.22 ng/g for PAS and dust, respectively. Likewise, limit of quantification varied between 0.03 and 0.10 ng and between 0.253 and 0.733 ng/g. Results showed that indoor PAH concentrations remains constant, whereas outdoor contamination presents high variability depending on conditions.

ARTICLE HISTORY
Received 15 February 2016
Accepted 22 October 2016

KEYWORDS
Accelerated dust extraction; passive air sampling

Introduction

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are ubiquitous contaminants that can be transported on long ranges, thanks to winds for example (1). They mainly originate from anthropogenic activities, and particularly from incomplete combustions of organic matter (2). Indoor sources are cooking, cigarette smoking, and domestic heating (combustion of wood, coal, fuel oil) as well as candles and incense burning (3–5). Outdoor air too can be a source of indoor contamination, due to heating smokes from dwellings, various fires, industrial activities and road traffic in particular (1–6). PAHs are photosensitive and are consequently naturally degraded in the environment (7). However, PAHs, along other indoor pollutants, can be adsorbed on dust which thus becomes a sink, accumulating compounds. Protected from environmental conditions, pollutants adsorbed on house dust do not degrade as well as outdoors (8). PAHs can be found in both gaseous and particulate phases, the partitioning depending

CONTACT Alexandre Sonnette asonnette@unistra.fr ICPEES (UMR 7515 CNRS), University of Strasbourg, Strasbourg, 67084, France.
Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/gpol.
© 2017 Taylor & Francis Group, LLC

on ambient conditions and the vapor pressure of the compound, and, consequently, of their number of rings. It have been established that PAHs compounds are mutagenic and carcinogenic agents (9, 10), and possibly endocrine-disrupting compounds (5), which leads to the necessity to control PAHs indoor contamination.

As PAHs can be adsorbed on dust (particulate phase) and/or are present in gaseous phase, it is necessary to determine concentrations of PAHs in both matrices in order to obtain the best contamination screening. For that, one can use various techniques, including LC with UV or fluorescence detector (11), depending of the compounds' characteristics, GC with flame ionization detector (12, 13) or with electron capture detector (13) or coupled with mass spectrometry for both LC and GC. In this study, an Automatic Thermal Desorption–gas chromatography–mass spectrometry system was used (14–17). The main advantages of a thermal desorption system is the possibility of automation and enhanced sensitivity for the analysis of small amounts of compounds. This method has been used for desorption of Tenax-TA tubes, previously exposed during 14 days or spiked with indoor dust extract, which allows analysis of both matrices with a single method.

Materials and methods

Reagents and solutions

All PAHs standards were purchased from Fluka (Sigma Aldrich, Lyon, France), except benzo[e]pyrene and the internal standard (naphthalene-d8) which were obtained from Dr Ehrenstorfer GmbH (Cluzeau Info Labo, Sainte Foy la Grande, France. Each PAH standard had ≥96% purity and was dissolved in acetonitrile (HPLC grade supplied by Sigma Aldrich, Lyon, France) at a concentration of 1 g L^{-1}. Calibration mix with internal standard at 10 mg L^{-1} was prepared by appropriate dilution in acetonitrile in vials.

Tenax-TA tubes preparation

Radiello Tenax-TA adsorbing cartridges (100 mesh, 4.8 mm diameter) supplied by Sigma-Aldrich (L'Isle-d'Abeau, France) were introduced into empty stainless steel tubes (89 mm × 5 mm i.d.) purchased from PerkinElmer Corp. (Norwalk, CT, USA) and conditioned at 350°C for 45 min under 45 mL min^{-1} helium flow (99.9999% purity). Tenax-TA were then stored in capped glass tubes rounded with Teflon rubber at room temperature until exposition or spiking. After exposition, passive sampling tubes were stored in the dark at −18°C in capped glass tubes rounded by Teflon rubber.

Ambient parameters in sampled house

The selected house is located in Strasbourg (France), on the 7th floor of a residential building, and was sampled for almost one month (2 × 14 days) from April 17th to May 18th with two sets of two Tenax-TA tubes placed in the shelters, inside and outside of the living room in order to compare indoor and outdoor PAHs concentrations.

Average temperature during the whole sampling period in the living room was 22.4°C, and relative humidity was below 50%. The house sampled was a non-smoker dwelling located in front of a road and equipped with electrical apparatus for cooking, and electric domestic heat. In addition to that, no use of candles or incense was reported.

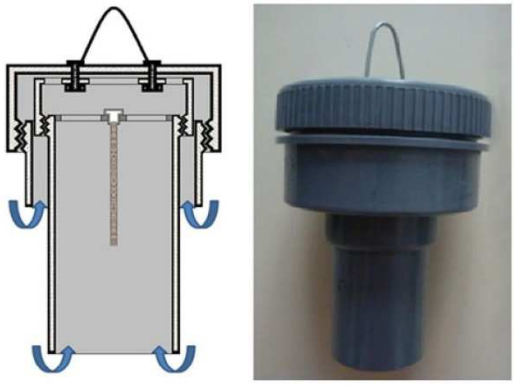


Figure 1. PVC shelter.

Air and dust sampling

Air samples were collected by placing the passive Tenax-TA sampling tubes previously conditioned in PVC shelters (18) (see Figure 1) for 14 consecutive days in a living room and on the adjacent balcony outside. The aim of the shelter is to protect the adsorbing cartridge against environmental conditions, such as direct sun light or turbulent air flow. After sampling, passive samplers were returned to the glass tube, capped and stored in a freezer at −18°C prior to analysis.

A modified vacuum cleaner head was used for collection of indoor dust on a cellulose filter (Whatman 0.47 μm) placed between the head and the vacuum cleaner tube. In front of the filter, a sieving tool prevents the largest particles to be caught on the filter (hairs, small objects or sand, etc.). A template of 1 m^2 allows sampling of known surface. After sampling, the filter was placed in aluminum foil in a glass jar and stored at −18°C before weighting, extraction and analysis. Air and dust were collected in the same house and dust was collected the last day of the passive sampling.

Accelerated solvent extraction (ASE)

Indoor dust extraction was carried out with an Accelerated Solvent Extractor (ASE) 300 (Dionex). Filters were placed in 33-mL stainless steel cells, and remaining space was filled with clean sand (Fontainebleau). Cells were then filled with acetonitrile and heated at 150°C under pressure of 1500 psi (103 bars) for 10 min. A high-purity nitrogen flow was then applied to purge and dry cells content and extracts were recovered in glass jars. The process is repeated two times as a third extraction cycle has proven to not improve compounds recovery. Extract was evaporated to one drop using a rotary evaporator and completed to 1 mL with acetonitrile.

ATD–GC–MSMS system

Analyses were carried out by using an automatic thermal desorption system (ATD 350, PerkinElmer Corp.; Norwalk, CT, USA) connected to a Trace 1300 GC coupled to an ITQ 900 mass spectrometer (Thermo Scientific). ATD 350 was coupled to GC-MS system *via* a valve, and a transfer line maintained at 300°C and 280°C, respectively. The thermal desorption is a two-step desorption. First, a tube purge of 2 min with helium flow rate of 45 mL min^{-1}

Table 1. Retention time (RT), precursor ion and product ions with associated dissociation energy value in GC-MSMS for each PAH.

Compounds	RT (mn)	Precursor ion (*m/z*)	Excitation voltage (V)	Product ions (*m/z*)
Naphthalene-d8	9.07	136	1.5	108/132/84/82/80
Naphthalene	9.1	128	1.2	102/126/76/77/78
Acenaphthene	10.64	153	1.3	150/151/126
Fluorene	11.31	165	1.2	163/139/115
Phenanthrene	13.04	178	1.2	152/176/151
Anthracene	13.18	178	1.2	152/176/151
Fluoranthene	16.98	202	1.3	200
Pyrene	18.11	202	1.2	200
Benzo[a]anthracene	25.61	228	1.2	226/202
Chrysene	25.79	228	1.2	226/202
Benzo[b]fluoranthene	29.56	252	1.3	250/226
Benzo[k]fluoranthene	29.62	252	1.3	250/226
Benzo[e]pyrene	30.59	252	1.3	250/226
Benzo[a]pyrene	30.81	252	1.3	250/226
Dibenzo[a,h]anthracene	35.73	278	1.5	276
Indeno(1,2,3)pyrene	37.17	276	1.4	274
Benzo[g,h,i]perylene	38.01	276	1.4	274

takes place; then a desorption step occurs where the sample tube is heated at 300°C during 30 min under a He flow stream (45 mL min^{-1}). All compounds are refocused in a cold trap maintained at −30°C by Peltier effect. At the end of the desorption step, the trap is heated to 300°C by induction (temperature rate 40°C s^{-1}) for a flash desorption step. PAHs were separated on a Macherey-Nagel OPTIMA XLB capillary column (60 m × 0.25 mm i.d.; 0.25 μm film thickness) with helium as carrier gas with an electronically regulated constant flow of 1.2 mL min^{-1}. The GC oven temperature steps were 50°C hold 3 min, rate 40°C min^{-1} to 240°C, then 1.5°C min^{-1} to 255°C hold 5 min, rate 20°C min^{-1} to 330°C hold 18 min for a total acquisition program of 45 min.

Spectra of PAHs were obtained in electron impact ionization mode at 70-eV electron energy. Transfer line temperature was set up at 300°C and source temperature at 200°C. The most abundant ion of a full scan analysis of each compound was selected as precursor ion for the second ionization step. Collision induced dissociation (CID) was performed in resonant mode. Highest abundant product ions were then selected as characteristic ions for each compound. Selected ions for MSMS analysis, CID excitation voltage and retention times are presented in Table 1.

Calibration and sensitivity

Calibration curves were obtained by analysis of eight tubes spiked with increasing amount of a PAHs mix (1, 2.5, 5, 7.5, 10, 25, 50, 100 ng, respectively). The amount of internal standard, Naphthalene-d8 (10 ng), was the same for each tube. Spiking is done the same way for standards and samples: tube upside down with 200 μL of solution, allowing liquid to spread in all the tube for 5 minutes before analysis.

The limits of detection (LOD) and limits of quantification (LOQ) were determined using a graphical approach. The LOD and LOQ represent three or ten times, respectively, the ratio between averaged noise height on each side of an amount–known compound peak and the height of this one. The aim is determinate minimal peak heights that can be used to discriminate a compound peak from the noise.

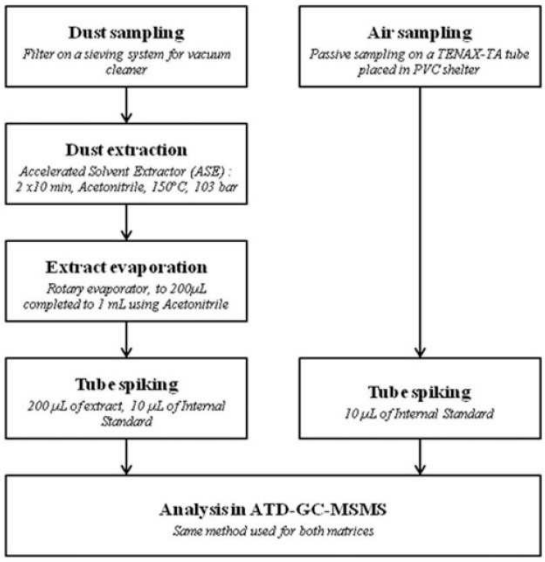


Figure 2. Scheme of analysis procedure.

Results and discussion

General procedure

Analysis of passive Tenax-TA tubes was carried out after spiking Tenax-TA with an internal standard. The tube was desorbed in ATD and analyzed in GC-MSMS. Dust analysis requires some extra preparation steps, including dust extraction and extract concentration before spiking and analysis (see Figure 2). Dust collection was carried on 2 m² surface, for a dust mass of 105 mg.

Automated thermal desorber

Some stability issues have been encountered with ATD, especially during thermal and flow equilibration. After investigation, it appeared that solvent accumulation in lines caused a progressively increasing longer equilibration time until it reached the time out. That problem was solved by increasing the time of purge and adding an extra tube, containing dry and clean Tenax-TA, each three tubes in order to purge all the lines.

Desorption efficiency and memory effect

A difficulty in PAHs analysis consists in compounds recovery as they are known to bind on surfaces, especially the heaviest compounds. In order to verify desorption efficiency, Tenax-TA tubes spiked with increasing amounts of standards were desorbed three times, showing that desorption was quantitative for the first analysis, as the second and third analysis gave

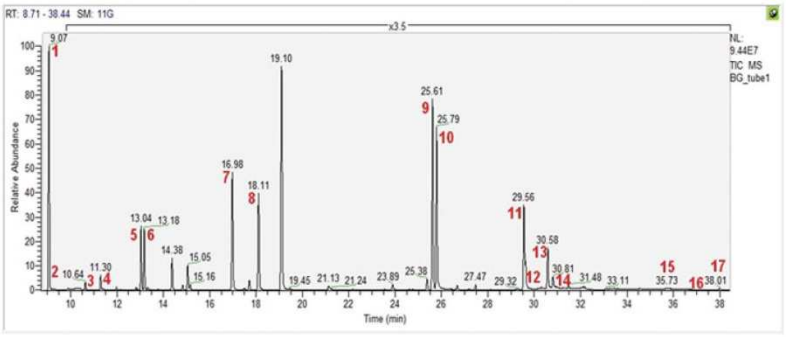


Figure 3. Chromatogram of PAHs mix (50 ng): (1) Naphthalene, (2) Naphthalene-d8, (3) Acenaphthene, (4) Fluorene, (5) Phenanthrene, (6) Anthracene, (7) Fluoranthene, (8) Pyrene, (9) Benzo[a]anthracene, (10) Chrysene, (11) Benzo[b]fluoranthene, (12) Benzo[k]fluoranthene, (13) Benzo[e]pyrene, (14) Benzo[a]pyrene, (15) Dibenzo[a,h]anthracene, (16) Indeno(1,2,3)pyrene, (17) Benzo[g,h,i]perylene.

mostly below LOD results. Although two small peaks for Benzofluoranthene and Benzopyrene at RT= 29.56 and 30.59 min, respectively, were observed, their corresponding concentrations were negligible. A potential memory effect was tested by analyzing empty clean tubes. Results showed that those small peaks kept appearing and could be a result of a part of the compounds binding to the cold trap of the thermal desorber. As mentioned previously, concentrations were very low and negligible.

Quantification of PAHs in air and dust samples

Chromatogram of PAHs mix presented in Figure 3 shows that the method is able to separate compounds with similar retention times with good resolution, allowing the addition of compounds to the method, like other PAHs, PCBs or pesticides (the column was originally designed for them). This will be the object of future development. Results obtained for the air and dust samples are presented in Table 2. A dust sample spiked with PAHs mix was analyzed multiple times to assess repeatability of the method, given as variation coefficient (CV%) in Table 2. All results are corrected by using blanks.

Results obtained for indoor air during both sampling periods showed no significant differences in PAHs quantities. Indeed, the compounds present indoor are protected against meteorological conditions, such as wind, rain or sun.

Indoor and outdoor values are poorly correlated as outdoor PAHs variations do not influence a lot indoor amounts of compounds. However, there is a high variation between outdoor sampling periods. The first 14 days period presents higher concentrations of PAHs than the 15–29 days period. An explanation could be the difference of temperature outside: average temperature for the 0–14 days was 13.5°C, whereas average temperature for 15–29 days was 16.7°C. Low temperatures are suspected to facilitate condensation of volatile compounds (19, 20), whereas higher temperatures induce evaporation, leading to photochemical reactions in the atmosphere with OH and NO_3 radicals (20). Indirect effect of the temperature increase may be the decreasing use of combustion-based domestic heating at city scale, and consequently decrease of total PAHs amount.

Table 2. Calibration curve equation for each PAH and amount in air (ng/sample) and dust (ng/g) samples.

Compounds	Equation	CV%	R^2	Indoor air 0–14 days (ng/sample)	Outdoor air 0–14 days (ng/sample)	Indoor air 15–29 days (ng/sample)	Outdoor air 15–29 days (ng/sample)	Dust (ng/g)
Naphthalene	$y = 1.64832x$	9.0	0.9984	7.2	8.8	6.9	6.5	4.9
Acenaphthene	$y = -0.0339418x^2 + 4.59451x$	5.7	0.9904	20.9	25.2	22.1	10.0	28.3
Fluorene	$y = 0.0206087x^2 + 3.036x$	2.8	0.9998	72.7	164	83.8	71.7	14.6
Phenanthrene	$y = 0.00067416x^2 + 0.226507x$	3.7	0.9997	256	447	280	181	33.5
Anthracene	$y = 0.000244896x^2 + 1.20357x$	13.6	0.9977	50.7	105	45.3	43.6	31.3
Fluoranthene	$y = 0.00800671x^2 + 5.76617x$	3.5	0.9972	7.4	7.5	7.7	2.2	47.8
Pyrene	$y = 0.0151961x^2 + 5.537157x$	16.5	0.9974	12.3	32.5	15.3	4.6	15.1
Benzo[a]anthracene	$y = 0.0185921x^2 + 1.32778x$	10.8	0.9983	181	265	115	6.9	1.3
Chrysene	$y = 0.0147394x^2 + 9.96489x$	31.6	0.9962	342	683	474	1.6	*<0.73(0.6)*
Benzo[b]fluoranthene	$y = 0.0852594x^2 + 4.28669x$	5.9	0.9988	1.2	31.9	1.2	1.7	—
Benzo[k]fluoranthene	$y = 0.049371x^2 + 9.888x$	31.6	0.9994	1.0	55.6	0.7	0.6	—
Benzo[e]pyrene	$y = 0.0646077x^2 + 11.4653x$	11.2	0.9972	27.4	32.1	32.6	8.1	*<0.73(0.4)*
Benzo[a]pyrene	$y = 0.0425397x^2 + 2.73709x$	14.4	0.9982	11.4	19.0	12.7	6.2	1.0
Dibenzo[a,h]anthracene	$y = 0.000504089x^2 + 0.198943x$	12.6	0.9981	9.8	36.7	15.2	8.9	5.4
Indeno(1,2,3)pyrene	$y = 0.0046179x^2 + 1.63366x$	31.8	0.9995	142	96.0	162	7.7	—
Benzo[g,h,i]perylene	$y = 0.0149304x^2 + 1.66044x$	13.6	0.9986	11.0	137	22.3	12.2	—

"<": Below LOQ *(Value)*.

Conclusion

The ATD–GC–MSMS system allows analysis and quantification of PAHs in air and dust indifferently by using the same method. Some precautions have to be taken with the ATD system for the desorption step, particularly concerning the system purge. Dust analysis simply requires an additional preparation step, consisting in an extraction and evaporation. The method shows good sensitivity and can consequently be used for analysis of small amounts, especially for indoor pollutant monitoring. Indoors, PAHs concentrations remain constant, whereas outdoors, variations can be important depending on emissions intensity and atmospheric conditions. The next step consists to apply this methodology to other compounds and is in progress.

Funding

This work was financially supported by the Alsace Region and the "Eurométropole Strasbourg" through the BATITOX project. The PhD grant of Alexandre Sonnette was supported by the Region Alsace and the Mines Engineer School of Douai (France).

References

1. Wang, Y. Q., S. Tao, X. C. Jiao, R. M. Coveney, S. P. Wu, and B. S. Xing. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Leaf Cuticles and Inner Tissues of Six Species of Trees in Urban Beijing." *Envir. Poll.* 151, no. 1 (2008): 158–64.
2. Blanchard, O., P. Glorennec, F. Mercier, N. Bonvallot, C. Chevrier, O. Ramalho, C. Mandin, and B. L. Bot. "Semivolatile Organic Compounds in Indoor Air and Settled Dust in 30 French Dwellings." *Envir. Sci. Tech.* 48, no. 7 (2014): 3959–69.
3. Choi, H., and J. Spengler. "Source Attribution of Personal Exposure to Airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Mixture Using Concurrent Personal, Indoor, and Outdoor Measurements." *Envir. Interna.* 63, no. 1 (2014): 173–81.
4. Lewis, R. G., C. R. Fortune, R. D. Willis, D. E. Camann, and J. T. Antley. "Distribution of Pesticides and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in House Dust as a Function of Particle Size." *Envir. Health Pers.* 107, no. 9 (1999): 721–26.
5. Rudel, R. "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Phthalates, and Phenols," in *Indoor Air Quality Handbook*, ed. J. D. Spengler et al. (New York: McGraw-Hill, (2001): 1–34.
6. Harrad, S., and L. Laurie. "Concentrations, Sources and Temporal Trends in Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in a Major Conurbation." *J. Envir. Mon.* 7 no. 7 (2005): 722.
7. Bartkow, M. E., K. E. Kennedy, J. N. Huckins, N. Holling, T. Komarova, and J. F. Müller. "Photodegradation of Polyaromatic Hydrocarbons in Passive Air Samplers: Field Testing Different Deployment Chambers." *Envir. Poll.* 144, no. 2 (2006): 371–76.
8. Butte, W., and B. Heinzow. "Pollutants in House Dust as Indicators of Indoor Contamination." *Environ. Contam. Toxicol.* 175 (2002): 1–46.
9. International Agency for Research on Cancer (IARC), IARC, Ed. Polynuclear aromatic compounds: Pt. 1: Chemical, environmental and experimental data, IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans; Lyon, France: IARC Press, 1983.
10. International Agency for Research on Cancer (IARC) Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, IARC, Ed. Some non-heterocyclic polycyclic aromatic hydrocarbons and some related occupational exposures, IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans; Lyon, France: IARC Press, distributed by World Health Organization, 2010.
11. Huang, Y., J. Wei, J. Song, M. Chen, and Y. Luo. "Determination of Low Levels of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil by High Performance Liquid Chromatography with Tandem Fluorescence and Diode-Array Detectors." *Chemosphere* 92 (2013): 1010–16.
12. Chang, K.-F., G.-C. Fang, J.-C. Chen, and Y.-S. Wu. "Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Asia: A Review from 1999 to 2004." *Envir. Poll.* 142 (2006): 388–96.

13. Hutter, H.-P., H. Moshammer, P. Wallner, B. Damberger, P. Tappler, and M. Kundi. "Health Complaints and Annoyances After Moving into a New Office Building: A Multidisciplinary Approach Including Analysis of Questionnaires, Air and House Dust Samples." *Inter. J. Hyg. Envir. Health.* 209 (2006): 65–8.
14. Bates, M., P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, and M. Tutino." Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Airborne Particles by Direct Sample Introduction Thermal Desorption GC/MS." *Atm. Envir.* 42, no. 24 (2008): 6144–51.
15. Gil-Moltó, J., M. Varea, N. Galindo, and J. Crespo. "Application of an Automatic Thermal Desorption–Gas Chromatography–Mass Spectrometry System for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Airborne Particulate Matter." *J. Chrom. A* 1216, no. 9 (2009): 1285–89.
16. Ho, S. S. H., J. Z. Yu, J. C. Chow, B. Zielinska, J. G. Watson, E. H. L. Sit, and J. J. Schauer. "Evaluation of an In-Injection Port Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry Method for Analysis of Non-Polar Organic Compounds in Ambient Aerosol Samples." *J. Chroma. A* 1200, no. 2 (2008): 217–27.
17. Ho, S. S. H., J. C. Chow, J. G. Watson, L. P. Ting Ng, Y. Kwok, K. F. Ho, and J. Cao. "Precautions for In-Injection Port Thermal Desorption-Gas Chromatography/Mass Spectrometry (TD-GC/MS) as Applied to Aerosol Filter Samples." *Atmo. Envir.* 45, no. 7 (2011): 1491–96.
18. Raeppel, C., B. M. Appenzeller, M. Millet. "Determination of Seven Pyrethroids Biocides and their Synergist in Indoor Air by Thermal-Desorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry After Sampling on Tenax TA® Passive Tubes." *Talanta* 131 (2015): 309–14.
19. Klánová, J., P. Èupr, J. Kohoutek, T. Harner. "Assessing the Influence of Meteorological Parameters on the Performance of Polyurethane Foam-Based Passive Air Samplers." *Envir. Sci. Tech.* 42, no. 2 (2008): 550–55.
20. Ramírez, N., A. Cuadras, E. Rovira, R. M. Marcé, F. Borrull. "Risk Assessment Related to Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Gas and Particle Phases near Industrial Sites." *Envir. Health Pers.* 119, no. 8 (2011): 1110–16.

Annexe VI : Forme de la base de données brute

Code foyer	Code personne	Mois	Matrice	Code échantillon	Sexe	Enf/adulte	Logement	Localisation	Combustion	Traffic routier	Naphtalene	Phtalate_DMP	Phtalate_DEP	Fluorene	Propachlore	Acenaphtene	Clopyralid	Phtalate_DBP	PCB-18	alpha-HCH	gamma-HCH
01	00	04	AC	01.00.04.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	1.9	0.0	113.1	0.0	6.0	0.7	0.0	0.0
01	00	04	AS	01.00.04.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	25.7	0.0	182.6	0.0	8.4	0.0	0.0	0.0
01	00	05	AS	01.00.05.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	5.7	62.8	1.2	0.0	5.5	0.0	0.0	0.0
01	00	05	AC	01.00.05.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	39.7	3.7	0.0	1.0	0.0	5.2	0.8	0.0	0.0
01	00	06	AC	01.00.06.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	42.4	0.4	89.8	8.0	0.0	5.3	2.2	0.0	0.0
01	00	06	AS	01.00.06.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	72.2	0.7	126.8	23.9	0.0	7.2	0.0	0.0	0.0
01	00	08	AC	01.00.08.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	21.0	152.9	0.0	0.0	10.0	12.0	0.0	70.2
01	00	08	AS	01.00.08.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	17.6	0.0	0.0	0.0	11.8	4.3	0.0	55.2
01	00	09	AS	01.00.09.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	68.0	2.5	0.0	165.8	0.0	6.3	0.0	0.0	35.7
01	00	09	AC	01.00.09.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	2.9	0.0	162.3	0.0	5.5	0.6	0.0	30.5
01	01	04	C	01.01.04.C	Homme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	2.9	0.0	7.9	0.5	0.0	8.4	0.0	1.8	0.0	0.0	0.0
01	01	05	C	01.01.05.C	Homme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	3.8	2.2	0.1	0.0	1.5	0.0	0.6	0	0	0
01	01	09	C	01.01.09.C	Homme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0	134.3	5.1	0	82.0	0	7.5	0	0	0
01	01	10	C	01.01.10.C	Homme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0	115.3	2.1	0	47.1	0	11.3	8.6	0	0
01	01	11	C	01.01.11.C	Homme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	9.6	130.3	91.3	0.0	10.9	0.0	0.0	0.0
01	02	09	C	01.02.09.C	Femme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0.0	68.5	1.1	0.0	46.1	0.0	5.4	1.7	0.0	0.0
01	02	10	C	01.02.10.C	Femme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0.0	43.5	1.4	0.0	85.6	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0
01	02	11	C	01.02.11.C	Femme	Adulte	Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	18.8	0.0	0.0	0.0	10.9	30.2	0.0	0.0
02	02	01	C	02.02.01.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	1.6	0.0	117.9	0.0	28.4	9.2	0.0	0.0
02	02	02	C	02.02.02.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	3.5	0.0	138.8	0.8	0.0	52.3	0.0	10.3	1.7	0.0	0.0
02	02	03	C	02.02.03.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	39.9	0.0	23.8	0.0	0.0	6.9	0.0	0.0	0.0
02	02	04	C	02.02.04.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	120.7	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
02	02	11	C	02.02.11.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	0.0	60.8	0.0	0.0	18.9	0.0	0.0	0.0
02	02	12	C	02.02.12.C	Femme	Adulte	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	3.0	57.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
02	03	01	C	02.03.01.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	2.0	0.0	45.6	0.3	0.0	4.4	0.0	9.5	0.0	0.0	0.0
02	03	02	C	02.03.02.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	104.4	0.4	0.0	1.5	0.0	5.8	1.7	0.0	0.0
02	03	03	C	02.03.03.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	164.7	1.6	0.0	10.9	0.0	18.2	4.2	0.0	0.0
02	03	04	C	02.03.04.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	26.4	74.5	0.4	0.0	29.4	0.0	6.3	0.0	0.0	0.0
01	00	10	AS	01.00.10.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	14.2	0.0	0.0	0.0	8.4	0.0	0.0	34.1
01	00	10	AC	01.00.10.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	7.6	2.3	0.0	30.2
01	00	11	AS	01.00.11.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	165.4	0.0	127.7	1.2	0.0	0.0	0.0	15.0	0.6	0.0	30.8
01	00	11	AC	01.00.11.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	100.7	0.0	110.7	1.2	0.0	170.2	0.0	12.8	1.0	0.0	26.7
01	00	07	AS	01.00.07.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	16.1	164.1	0.0	0.0	7.8	6.0	0.0	32.5
01	00	07	AC	01.00.07.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	42.1	0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	0.0	67.2
01	00	01	AS	01.00.01.AS			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	181.7	4.1	0.0	0.0	0.0	17.4	0.0	0.0	35.1
01	00	01	AC	01.00.01.AC			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0	10.9	0.0	0.0	0.0
02	00	04	AC	02.00.04.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	97.2	0.0	0.0	0.2	0.0	7.4	0.0	5.2	0.2	0.0	0.0
02	00	04	AS	02.00.04.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	189.8	0.0	0.0	0.4	60.7	19.6	0.0	5.2	0.5	0.0	0.0
02	00	05	AC	02.00.05.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	19.4	0.0	92.4	0.0	6.1	0.0	0.0	0.0
02	00	05	AS	02.00.05.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	16.8	0.0	32.7	0.0	5.8	0.0	0.0	0.0
02	00	08	AC	02.00.08.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	29.5	0.0	0.0	0.0	13.7	10.3	0.0	0.0
02	00	08	AS	02.00.08.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	13.6	0.0	0.0	0.0	13.4	30.1	0.0	58.7
02	03	11	C	02.03.11.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	26.7	0.0	112.7	0.6	0.0	8.0	0.0	6.5	0.0	0.0	0.0
02	03	12	C	02.03.12.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	47.8	0.0	0.0	1.5	0.0	5.8	0.0	0.0	0.0
02	04	01	C	02.04.01.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	37.1	82.6	9.8	0.0	115.8	0.0	10.5	0.0	0.0	0.0
02	04	02	C	02.04.02.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	68.3	0.0	182.9	0.0	23.4	55.2	0.0	0.0
01	00	04	P	01.00.04.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	54.9	0.0	0.0	75.4	16.4	7.3	0.0	53.0
01	00	05	P	01.00.05.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	1.0	0.0	0.0	40.6	0.0	0.0	143.8	16.6	27.6	0.0	47.1
01	00	06	P	01.00.06.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	53.2	0.0	1.6	0.0	91.2	0.0	7.2	0.0	0.0	0.0
01	00	07	P	01.00.07.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0	49.8	42.2	7.4	1.3	0.0	24.7
01	00	08	P	01.00.08.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	34.5	99.9	0.0	9.9	182.2	0.0	86.4	18.7	0.0	2.2	63.0
01	00	09	P	01.00.09.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	8.4	195.8	0.3	0.0	8.4	0.0	6.1	0.0	0.0	26.5
01	00	10	P	01.00.10.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	62.6	0.0	0.0	0.0	25.3	63.4	0.0	0.0
01	00	11	P	01.00.11.P			Maison	Urbain	Source de combustion	Traffic dense	6.7	0.0	40.6	0.5	0.0	49.6	0.0	5.2	0.9	0.0	22.7
02	00	06	AC	02.00.06.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	86.4	0.0	0.0	116.1
02	00	06	AS	02.00.06.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	142.4	0.0	0.0	0.0	53.1	0.0	0.0	101.7
02	00	09	AS	02.00.09.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	9.4	0.0	0.0	0.0	7.8	32.2	0.0	33.6
02	00	09	AC	02.00.09.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	2.1	0.0	0.0	0.0	6.2	4.3	0.0	0.0
02	00	10	AS	02.00.10.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	37.6	0.0	11.8	0.0	0.0	0.0	8.5	49.4	0.0	30.5
02	00	10	AC	02.00.10.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	193.2	0.0	21.2	140.8	0.0	0.0	10.8	39.3	0.0	26.8
02	00	11	AS	02.00.11.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	108.6	0.0	0.0	2.7	0.0	0.0	0.0	6.6	15.2	0.0	0.0
02	00	11	AC	02.00.11.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	185.5	2.7	0.0	187.6	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0
02	00	01	AS	02.00.01.AS			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	110.1	0.0	61.0	0.0	0.0	0.0	31.7	0.0	0.0	86.3
02	00	01	AC	02.00.01.AC			Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0.0	0.0	0.0	45.7	0.0	0.0	0.0	27.7	79.9	0.0	0.0
02	04	03	C	02.04.03.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	0.0	21.6	0.0	142.9	0.0	22.0	8.3	0.0	0.0
02	04	04	C	02.04.04.C	Femme	Enfant	Appartement	Urbain	Pas de source de combustion	Traffic dense	0	0.0	95.1	6.3	0.0	80.9	0.0	10.5	1.3	0.0	0.0

Annexe VII : Scripts R utilisés pour le traitement statistique des données

```r
#Chargement des librairies :
#Package chargement des bases de données (BDD)
library(readr)
#Package ACP
library(FactoMineR)
#Package exploration résultats ACP
library(explor)
#Package calculs de correlations
library(GGally)


#PARTIE ACP (Exemples de deux scripts, ORGA et METAUX. Les autres ACP ont été réalisées de la même manière)

#On importe la BDD ORGANIQUE en lui indiquant que la première colonne contient l'étiquette de chaque ligne (code échantillon) "(row.names = 1)"
BDDCampagnesOrga<-read.table("D:/Thèse/ACP/BDDCampagnesOrga.csv", ";", header=TRUE, row.names=1, check.names=FALSE)

#Si besoin, on met les variables chiffrées en facteur
BDDCampagnesOrga$Mois = as.factor(BDDCampagnesOrga$Mois)
BDDCampagnesOrga$`Code_foyer` = as.factor(BDDCampagnesOrga$`Code_foyer`)
BDDCampagnesOrga$`Code_personne` = as.factor(BDDCampagnesOrga$`Code_personne`)

#On réalise l'ACP sur toute la base de données (1:66) avec les variables qualitatives supplémentaires à la fin de la BDD
#en definissant les colonnes qui les contiennent (57:66). La BDD est centrée réduite (scale.unit).
ACP.Orga = PCA(BDDCampagnesOrga[1:66], scale.unit=TRUE, ncp=5, quanti.sup=NULL, quali.sup=c(57:66), graph=T)

#On génère le graphique sur deux axes
plot.PCA(ACP.Orga, axes=c(1, 2))
#On explore le résultat de manière intéractive
explor(ACP.Orga)

#On importe la BDD METAUX en lui indiquant que la première colonne contient l'étiquette de chaque ligne "(row.names = 1)"
BDDCampagnesMetaux<-read.table("D:/Thèse/ACP/Corr_RCMetauxquanti.csv", ";", header=TRUE, row.names=NULL, check.names=FALSE)

#Si besoin, on met les variables chiffrées en facteur
BDDCampagnesMetaux$Mois = as.factor(BDDCampagnesMetaux$Mois)
BDDCampagnesMetaux$`Code_foyer` = as.factor(BDDCampagnesMetaux$`Code_foyer`)
BDDCampagnesMetaux$`Code_personne` = as.factor(BDDCampagnesMetaux$`Code_personne`)


#On réalise l'ACP sur toute la base de données (1:35) avec les variables qualitatives supplémentaires à la fin de la BDD
#en definissant les colonnes qui les contiennent (31:35). La BDD est centrée réduite (scale.unit).
ACP.Metaux = PCA(BDDCampagnesMetaux[1:35], scale.unit=TRUE, ncp=5, quanti.sup=NULL, quali.sup=c(31:35), graph=T)

#On génère le graphique sur deux axes
plot.PCA(ACP.Metaux, axes=c(1, 2))
#On explore le résultat de manière intéractive
explor(ACP.Metaux)



#PARTIE CORRELATIONS


#Création de la table des correlations à partir de la BDD sans les variables qualitatives
BDD.Correlations<-read.table("D:/Thèse/ACP/Correlations RC.csv", ";", header=TRUE, check.names=FALSE)
head(BDD.Correlations)

#Test de normalité de Shapiro-Wilk sur chaque composé dans toutes les matrices (Exemples)
shapiro.test(Corr$Cyphenothrin_AC)
shapiro.test(Corr$Cyphenothrin_AS)
shapiro.test(Corr$Cyphenothrin_C)
shapiro.test(Corr$Cyphenothrin_P)

#Réalisation des corrélations des colonnes 2 par2
correlations <- cor(BDD.Correlations, method="spearman")
#Choix des couleurs pour le graphique
col <- colorRampPalette(c("#BB4444", "#EE9988", "#FFFFFF", "#77AADD", "#4477AA"))
#Création du graphique de corrélation
corrplot(correlations, type="lower",  order="hclust", addCoef.col = "black", addCoefasPercent = TRUE , method="color",
                                                    tl.srt=45, tl.cex=1, number.cex=0.45, col=col(200), diag=FALSE)

# Pour comparer Spearman (haut) et Pearson (Bas) :
ggpairs(Correlations, columns = 1:4,  upper = list(continuous = wrap('cor', method = "spearman")), lower = list(continuous = 'cor'))

#Réalisation des corrélations par composé
#Acenaphtene (avec séparation "source de combustion" et "pas de source de combustion")
ggpairs(correlations, columns = 1:4, ggplot2::aes(color = Combustion), upper = list(continuous = wrap('cor', method = "spearman")))
#Allethrine
ggpairs(Correlations, columns = 5:8,  ggplot2::aes(color = NULL), upper = list(continuous = wrap('cor', method = "spearman")))
#Allethrine air et Anthracene air
ggpairs(Corr, columns = c("Allethrin_AC","Allethrin_AS","Anthracene_AC","Anthracene_AS"),
        ggplot2::aes(color = NULL), upper = list(continuous = wrap('cor', method = "spearman")))
```

Alexandre SONNETTE

Développement d'un système de prélèvement de poussières pour la mise en place d'un outil alternatif de caractérisation de l'exposition humaine aux polluants organiques et aux métaux à la place du biomonitoring

Résumé

Un système de prélèvement de poussière a été mis au point pour étudier l'exposition des personnes aux polluants de l'air intérieur au moyen de prélèvements environnementaux plutôt que par le biomonitoring, plus contraignant. Une nouvelle méthode d'analyse de polluants de l'air intérieur par GC-MSMS a également été développée et permet la quantification d'une centaine de composés organiques dans l'air, dans la poussière, dans la salive et dans les cheveux. Ces deux développements ont été mis à l'épreuve lors d'une étude exploratoire réalisée sur une dizaine de logements en Alsace. Des prélèvements d'air, de poussière, de salive et de cheveux ont été effectués chaque mois chez des particuliers durant un an. Les résultats d'analyses ont été croisés avec les réponses d'un questionnaire sur l'habitat et les habitudes de vie rempli par les participants, et un traitement statistique a été réalisé dans le but de dégager des corrélations entre les différentes matrices. Il s'avère que s'il est aisé d'établir des corrélations entre matrices biologiques et environnementales pour les composés dont l'exposition est majoritairement domestique, comme par exemple pour certains pesticides, ce n'est pas le cas pour les polluants non-spécifiques au logement. Cette étude préliminaire a montré des résultats prometteurs, et ouvre la voie à une campagne de mesure à plus grande échelle visant à mettre en place un modèle statistique d'exposition domestique à des composés organiques.

Mots clefs : Thermodésorption, SPME, mousses SiC

Abstract

A dust sampling device was developed to assess exposure to indoor air pollutants using environmental samples instead of biomonitoring, which is less practical. A new GC-MSMS analytical method was also developed to quantify one hundred indoor pollutants in dust, air, saliva and hair. Both developments were tested during an exploratory study taking place in Alsatian dwellings. Air, dust, saliva and hair samples were collected each month during one year in these dwellings. Results were crossed with the answers of the residents to a questionnaire about their house and living habits, and statistical data processing was performed with the aim of revealing correlations between environmental and biological matrices. It turns out its easy to establish intra-matrices correlations for compounds exclusively found in the house, like some pesticides, but not for compounds that are non-specifics to the dwelling. This preliminary study shows encouraging results, and paves the way to a large scale study aiming the development of a statistical model of exposure to organic compounds.

Keywords : Thermodesorption, SPME, SiC foam