

Mesure des composés organiques semi-volatils dans les poussières sédimentées de l'habitat et conditions de conservation des échantillons avant analyse

Responsable scientifique :

Philippe GLORENNEC
École des hautes études en santé publique (EHESP)
Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail (IRSET), UMR Inserm I085
Avenue du Pr Léon Bernard
35043 Rennes Cedex
philippe.glorennec@ehesp.fr

Équipes et chercheurs impliqués :

École des hautes études en santé publique, Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail : Fabien Mercier*, Olivier Blanchard, Barbara Le Bot*, Philippe Glorennec

* Laboratoire d'étude et recherche en environnement et santé, LERES.

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment : Corinne Mandin, Olivier Ramalho. Division Expologie des environnements intérieurs – OQAI

Mots clefs : composés organiques semi-volatils, GC/MS/MS, développement analytique, conservation échantillon, poussière déposée

CONTEXTE ET OBJECTIFS DU PROJET

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre plus global du projet **ECOS-Habitat** : « Expositions Cumulées aux Composés Organiques Semi-volatils (COSV) dans l'habitat » qui vise à **apprécier l'importance du problème de santé publique posé par les COSV** présents dans les logements français par une **approche d'évaluation des risques**.

En effet, l'utilisation de nombreux produits de consommation et matériaux dans les environnements intérieurs peut conduire à la dissémination de composés organiques semi-

volatils (COSV) utilisés comme plastifiants, retardateurs de flamme, pesticides, parfums, etc. **Cette contamination est peu documentée** en France alors que **des effets sur la santé sont suspectés**.

Soixante-deux COSV ont été sélectionnés après une hiérarchisation sur la base des données de contamination issues de la littérature et de valeurs toxicologiques de référence.

La partie du projet financée par le programme PRIMEQUAL concerne **la faisabilité de la mesure de ces COSV dans les poussières sédimentées au sol dans les logements**.

Le premier objectif était de développer et d'évaluer une méthode d'analyse de COSV dans les poussières sédimentées, collectées au moyen d'un aspirateur ménager ou d'une lingette.

Le second objectif était d'évaluer l'influence des conditions de stockage sur la conservation des échantillons de poussières. Ces travaux visent notamment à étudier la faisabilité de l'analyse des échantillons collectés en 2008 et 2009 lors de la campagne nationale « Plomb-Habitat ».

In fine, la méthode d'analyse développée pourra être mise en œuvre pour **quantifier la contamination en COSV dans les poussières d'habitation**, pour les échantillons répondant aux conditions de conservation requises.

PRÉSENTATION DES TRAVAUX DE RECHERCHE

Développement d'une méthode d'analyse des COSV dans les poussières sédimentées

Ce travail visait à développer une méthode d'analyse par GC/MS/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem).

Sur les 62 COSV visés initialement, 7 composés ont dû être éliminés, en raison de compromis techniques (injection ou séparation chromatographique) : le folpet, le propoxur, le malathion, le parathion éthyl, le parathion méthyl, le BDE 209 et le benzo[g,h,i]pérylène.

Au final, 55 substances ont été considérées :

- **Pesticides organochlorés**
Aldrine, cis et trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, alpha-endosulfan, endrine, heptachlore, alpha-HCH, gamma-HCH (lindane) et métolachlore
- **Pesticides organophosphorés**
Chlorpyrifos éthyl, diazinon, dichlorvos
- **Autres pesticides**
Atrazine, oxadiazon
- **Pyréthroïdes**
Cyfluthrine, cyperméthrine, deltaméthrine, perméthrine et tétraméthrine
- **Esters phosphoriques**
Tributylphosphate
- **Muscs polycycliques**
Galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN)
- **Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**
Acénaphthène, anthracène, benzo[a]pyrène, fluoranthène, fluorène, phénanthrène et pyrène
- **Polychlorobiphényles (PCB)**
PCB 28, 31, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153 et 180
- **Phtalates**
BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP, DMEP et DMP
- **Polybromodiphényléthers (PBDE)**
BDE 85, 99, 100, 119 (penta)

Les échantillons de poussières étudiés ont été collectés dans le cadre d'une campagne nationale menée dans les logements (Projet Plomb-Habitat coordonné par le CSTB en partenariat avec l'EHESP, l'Institut de veille sanitaire, le laboratoire de toxicologie de l'hôpital Lariboisière et l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille*). La stratégie de prélèvement mise en œuvre a été établie en fonction d'une analyse systématique de la littérature scientifique, de la liste des COSV choisis, et des opportunités logistiques inhérentes à la campagne du projet Plomb-Habitat.

* Le projet Plomb-Habitat vise à identifier les déterminants des plombémies des enfants en France et à établir des relations quantitatives entre plomb sanguin et plomb au domicile de l'enfant : le plomb a été mesuré au domicile des enfants par des prélèvements de différents compartiments environnementaux (eau, sols, poussières, peintures). Près de cinq cents logements de France métropolitaine ont ainsi été visités (2008-2009). Profitant de l'opportunité de collecter des échantillons de poussières sédimen-

tées dans un échantillon de logements représentatif de l'habitat français, des prélèvements additionnels à ceux destinés à la mesure du plomb ont été effectués par les techniciens enquêteurs.

La méthode de prélèvement choisie présentait un encombrement minimum du matériel pour l'enquêteur et un temps de prélèvement réduit (5 minutes) pendant lequel étaient pratiqués :

- le recueil, avec l'accord des occupants, du **sac de l'aspirateur familial**, moyen simple permettant d'obtenir une grande quantité de poussières très rapidement, mais présentant deux inconvénients majeurs : la représentativité inconnue à la fois des surfaces et de la poussière prélevées, d'une part, et le risque d'une contamination par les éléments en plastique de l'aspirateur, d'autre part ;
- l'application d'une **lingette humide** sur une surface de 0,1 m² (norme NF X 46-032, (3)) pour pallier les inconvénients mentionnés précédemment, mais présentant l'inconvénient d'une quantité moindre de poussières et donc de plus grandes interrogations *a priori* sur la faisabilité du dosage.

Principaux résultats

La méthode d'analyse (figure 1) développée comprenait :

- une **extraction par solvant à haute température** et à haute pression (poussières d'aspirateur) ou aux **ultrasons** (poussières sur lingettes) ;
- une **injection et séparation chromatographique en phase gazeuse** ;
- une **détection par spectrométrie de masse en tandem**.

La méthode a été **évaluée (fonction d'étalonnage, limite de quantification, exactitude, incertitude de mesure et rendement d'extraction) selon les normes NF T 90-210 et XP T 90-220** relatives respectivement à l'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire et à l'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse, normes associées à la qualité de l'eau utilisées à défaut de normes équivalentes pour les matrices solides.

Les résultats de l'évaluation ont permis de valider la stratégie de mesure (seul l'anthracène s'est avéré impossible à quantifier). Par ailleurs, l'analyse de grandes séries d'échantillons de poussières sur lingette nécessiterait des essais d'optimisation supplémentaires pour améliorer les rendements d'extraction.

Deux objectifs secondaires ont été inclus :

- description de la **variabilité des concentrations en COSV** dans un échantillon de poussières tamisai afin de tester l'influence de la prise d'essai.

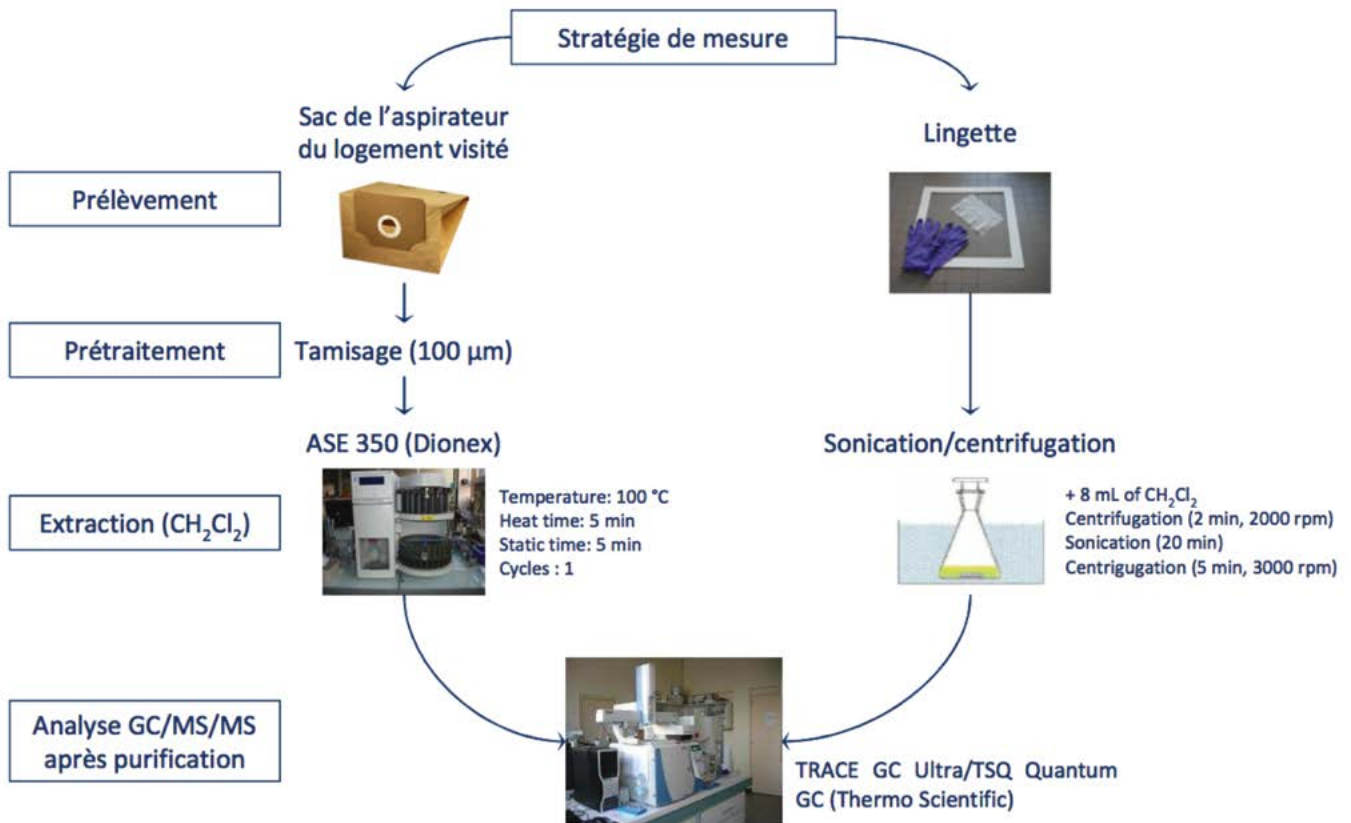


Figure 1 : Méthode d'analyse des COSV dans les poussières collectées au sol.

Dix prises d'essai (200 mg, même opérateur) d'un échantillon tamisé ont été analysées (échantillon choisi au hasard parmi les échantillons de la campagne Plomb-Habitat). Les **coefficients de variation (CV) observés sont majoritairement inférieurs à 10%**, ce qui paraît faible au regard des incertitudes associées au prélèvement et à la mesure. **On peut en conclure que la préparation de l'échantillon est suffisante pour assurer son homogénéité ;**

- étude de la **variabilité spatiale des COSV** dans une pièce lorsque les échantillons de poussières sont prélevés par une lingette. Douze prélèvements ont été réalisés chacun au moyen d'une lingette, uniquement dans le salon (présence d'un poêle à bois, d'une télévision, d'un poste informatique, de plantes vertes ; revêtement de sol parquet vitrifié). Seuls 5 phtalates et la galaxolide ont été quantifiés lors de cet essai, limitant ainsi son interprétation.

Conditions de stockage des échantillons

D'après la littérature scientifique, les processus de dégradation chimique (hydrolyse, photolyse et oxydation) et biologique (micro-organismes) seraient beaucoup plus lents en environnement intérieur qu'à l'extérieur : photochimie

moindre, activité microbienne réduite *a contrario* du cas des sols, ni vent, ni pluie et une température plus constante par exemple. Cependant, on ne dispose globalement que de peu d'informations à ce sujet, ce qui explique probablement la diversité des conditions de conservation des échantillons de poussières d'aspirateur dans les différentes études répertoriées (quand ces conditions sont renseignées). La température de conservation en est le parfait exemple : selon les études, elle varie de -70°C à la température ambiante, avec une nette majorité à -20°C . En ce qui concerne le conditionnement, la poussière, une fois tamisée, est le plus souvent stockée dans un flacon en verre à l'abri de la lumière.

Pour **évaluer l'influence des conditions de stockage sur la conservation**, un échantillon homogène de poussières contenant une majorité des composés ciblés a été constitué à partir d'échantillons réels et d'un matériau de référence. Il a ensuite été stocké dans des conditions variées de **durée** (de 7 à 180 jours), de **température** (de -18°C à 35°C), de **conditionnement** (sachet zippé ou sac poubelle) et de **luminosité** (obscurité ou lumière du jour) (figure 2). Ces conditions ont été choisies en fonction de celles observées lors de la campagne de prélèvement Plomb-Habitat.

Puis, les concentrations mesurées à l'issue de chaque essai ont été comparées aux concentrations initiales de l'échantillon homogène en tenant compte des incertitudes de mesure.

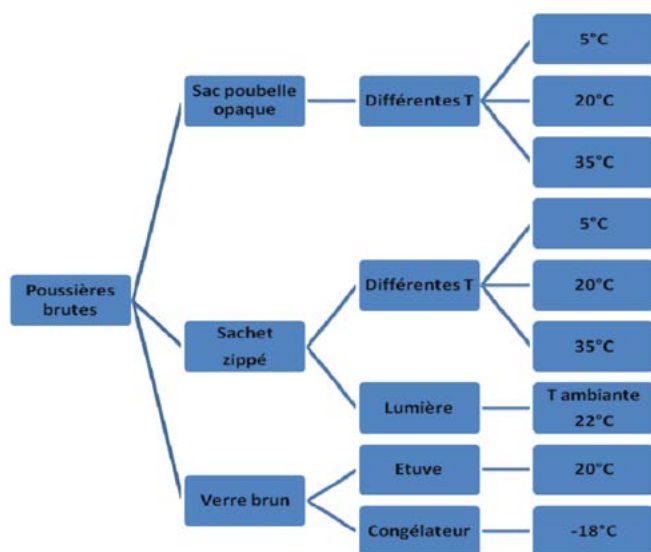


Figure 2: Tests de conservation des poussières d'aspirateur.

Les **lingettes** imprégnées d'eau ont été **conditionnées immédiatement après échantillonnage dans des flacons en verre ambré**. Des essais comparables à ceux menés sur la poussière d'aspirateur ont été réalisés (figure 3) jusque 15 jours, et 3 ans pour -18°C.

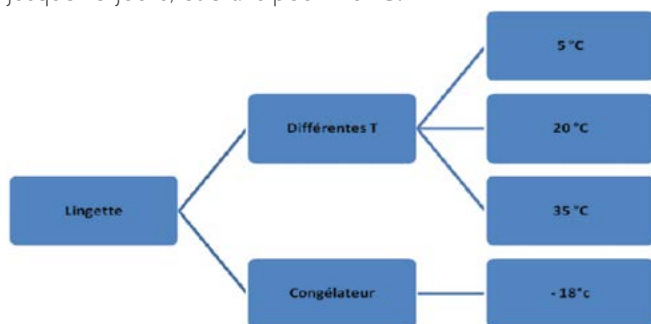


Figure 3: Tests de conservation des poussières collectées sur lingette.

Principaux résultats

Pour les **poussières d'aspirateur**, les résultats montrent que les écarts, relatifs à une éventuelle diminution de concentration des composés, varient entre 0 et -72%. **De manière générale, ces écarts augmentent avec la durée** des essais. En outre, **les différences les plus fortes sont observées pour les essais à 35°C**. L'effet de la température sur la conservation des composés est d'autant plus fort lorsque celle-ci est élevée. Des écarts positifs (jusque 70%) ont aussi été observés, en lien avec une éventuelle contamination.

Aucune modification significative des concentrations en COSV n'a été observée pour un stockage à -18°C. En revanche **la durée de conservation affecte à la baisse la concentration de quelques composés** (en particulier le lindane et l'aldrine) **lorsque les échantillons sont conservés à température positive**.

On n'observe pas d'influence du conditionnement ni de la luminosité.

Pour la majorité des composés, le stockage des poussières d'aspirateur avant congélation peut aller jusqu'à 6 mois à 5°C et 2 mois à 20°C. La décroissance des concentrations n'est pas toujours linéaire et il est donc **difficile d'établir une courbe de tendance applicable à l'ensemble des composés qui permettrait de prendre en compte l'influence des différents paramètres étudiés**. *In fine*, **la conservation d'un échantillon de poussières d'aspirateur à une température de -18°C semble un moyen efficace pour stocker les échantillons de poussières avant leur analyse**.

Pour les **poussières sur lingette**, les résultats sont moins nombreux du fait de difficultés analytiques, mais on n'observe **pas d'évolution significative de la concentration sur les 15 jours de stockage à 5, 20 et 35°C, ni lors de la conservation à -18°C**.

ENSEIGNEMENTS DU PROJET

Ce projet a permis de **développer une méthode multi-résidus pour l'analyse de COSV sélectionnés sur des critères d'intérêt a priori de santé publique**. Par rapport à une approche multi-méthodes (plusieurs méthodes spécifiques à une ou plusieurs substances), l'approche multi-résidus adoptée ici présente l'avantage de **prendre en compte de nombreux composés** pouvant avoir des effets toxiques communs, **sans pour autant multiplier les coûts** d'analyses, au prix de quelques compromis analytiques, notamment en termes de limites de quantification. **Les performances de la méthode ont été évaluées, attestant de sa robustesse pour une utilisation ultérieure**.

Des **recommandations pratiques en termes de stockage des échantillons** ont pu être définies selon les molécules recherchées, permettant ainsi de savoir **dans quelle mesure les échantillons collectés dans le cadre d'études de grande envergure peuvent être analysés a posteriori** (notamment ceux de la campagne nationale « Plomb-Habitat » conduite en 2008 et 2009). Les tests de conservation des poussières ont indiqué que **la température de conservation optimale était -18°C pour les durées étudiées**. Ils ont également permis de **fixer des durées maximales selon la température de stockage et les substances visées**.

VALORISATION ET FORMATION

Communications orales

Mercier F., Glorennec P., Derbez M., Thomas O., Le Bot B. "Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds in France: measurement methods in settled dust." *Indoor Air Conference*. Austin, TX. June 05-10, 2011.

Blanchard O., Mercier F., Le Bot B., Ramalho O., Mandin C., Glorennec P. "Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples: what about the storage conditions?" *Indoor Air Conference*. Austin, TX. June 05-10, 2011.

Mercier F., Thomas O., Le Bot B. « Mise au point de méthodes d'analyse de composés organiques semi-volatils (COSV) dans les poussières domestiques » *Sixième édition des Journées Interdisciplinaires de la Qualité de l'Air (JIQA 2010)*. Villeneuve d'Ascq, France. 4 et 5 février 2010.

Le Bot B., Mercier F., Blanchard O., Glorennec P. « Projet ECOS-Habitat : Développement métrologique pour la recherche de composés organiques semi-volatils (COSV) en environnement intérieur (gaz, particules en suspension et poussières déposées) » *Journées techniques RSEIN/OQAI « les particules dans l'air intérieur »*. Lille, France. 23 novembre 2010.

Communications par affiche

Mercier F., Glorennec P., Thomas O., Le Bot B. "New development in GC/MS/MS for the analysis of semi-volatile organic compounds in settled house dust" *34th International Symposium on Capillary Chromatography*. Riva del Garda, Italy. June 1-4, 2010.

Mercier F., Glorennec P., Thomas O., Le Bot B. "Assessment of organic contamination of settled house dust in an exposure assessment perspective" *Rencontres de l'Hôtel-Dieu du réseau doctoral de l'École des Hautes Études en Santé Publique*. Paris, France. 20 janvier 2010.

Publications

A multi-residue analytical method for the simultaneous determination of 55 semi-volatile organic compounds in indoor dust by gas chromatography/tandem mass spectrometry. Soumise.

Blanchard, O., Mercier, F., Ramalho, O., Mandin, C., Bot, B., & Glorennec, P. (2013). Measurements of semi-volatile organic compounds in settled dust: influence of storage temperature and duration. *Indoor Air*. DOI: 10.1111/ina.12066

NB: d'autres communications et publications sont réalisées dans le cadre plus global du Projet Écos-habitat.

Formations

Ce projet contribue aux formations doctorales (4 thèses dont 2 spécifiquement en lien avec cette partie financée par PRIMEQUAL) et initiales en métrologie et expologie de l'École des hautes études en santé publique.