

Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique
Avenue du Professeur Léon Bernard
CS 74312
35043 RENNES cedex



Philippe GLORENNEC
0299022680

Date de publication : juin 2011

Programme PRIMEQUAL 2 / PREDIT

Expositions cumulées aux composés organiques semi-volatils dans l'habitat :
Risques pour le développement de l'enfant (ECOS-Habitat)
Première partie : Contribution des poussières sédimentées à l'exposition :
Contamination des logements français
Etude de faisabilité

Cumulative indoor exposures to Semi-volatile organic compounds: health risks for child development (ECOS-Habitat). First part: indoor settled dust exposure: French dwellings contamination: feasibility study

Fabien MERCIER, Olivier BLANCHARD, Barbara LE BOT, Philippe GLORENNEC
Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique

Corinne MANDIN, Olivier RAMALHO
Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

Numéro de contrat ADEME : 0962C0070
Date du contrat : 17 décembre 2009
Durée du contrat : 20 mois
Confidentialité : non

Nom du responsable ADEME : Helene Desqueyroux, Gilles Aymoz

Résumé

Le projet ECOS-habitat vise à estimer les risques sanitaires pour la population française liés à l'exposition cumulée aux Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) dans l'habitat. La présente étude en constitue un volet préalable, ayant un double objectif. Le premier objectif est de développer et évaluer les performances d'une méthode d'analyse de COSV, sélectionnés selon des critères sanitaires, dans les poussières de maison sédimentées collectées par aspirateur ménager et par lingette. La méthode développée pour 55 substances et évaluée selon les normes NF T 90-210 et XP T 90-220 comprend 1) une extraction par solvant à haute température et à haute pression (poussières d'aspirateur) ou aux ultrasons (poussières sur lingettes) 2) une injection et séparation chromatographique en phase gazeuse 3) une détection par spectrométrie de masse en tandem. Le deuxième objectif consiste à tester l'influence des conditions de stockage, de prétraitement et de conservation des échantillons de poussières. Pour cela un échantillon homogène a été constitué puis stocké dans des conditions variées de durée, température, conditionnement et luminosité. Si l'on n'observe pas de modification pour un stockage à -18°C, en revanche la durée de conservation à température positive affecte la conservation de quelques composés. Des recommandations de durée et température maximales de stockage sont ainsi proposées selon les molécules recherchées. Ces résultats permettent la poursuite du projet ECOS.

Mots-clés

Composés Organiques Semi-Volatils, GC/MS/MS, développement analytique, conservation échantillon, poussière déposée

Citation suggérée :

Expositions cumulées aux composés organiques semi-volatils dans l'habitat : Risques pour le développement de l'enfant (ECOS-Habitat). Première partie : Contribution des poussières sédimentées à l'exposition : Contamination des logements français. Etude de faisabilité. Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique. Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. Rapport définitif. Rennes, juin 2011.

Abstract

This study is part of the ECOS-habitat project which aims at assessing health risks related to indoor cumulative exposure to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC). The first objective of this study is to develop and evaluate an analytical measurement method for selection of SVOC found in settled house dust based on their health risk. The dust was collected either by household vacuum cleaner or wipe. The method was developed for 55 compounds, and evaluated in application of French standards NF T 90-210 and XP T 90-220. It consists in 1) an high temperature and pressure solvent extraction (vacuumed dust) or ultrasonication (wiped dust) 2) an injection and gas phase chromatographic separation 3) a detection by tandem mass spectrometry. The second objective is to test various storage, pretreatment and duration conditions. To achieve this, a homogenous sample was made up and then stored in various time, temperature, packaging and lightness conditions. No influence of time is noticed when dust is stored at -18°C. Nevertheless time and above zero temperatures are influencing concentrations for a few compounds. Thus storage time and temperature recommendations are provided. These findings allow further steps of the ECOS project.

Keywords

Semi-Volatile Organic Compounds, GC/MS/MS, analytical development, sample conservation, settled dust

Note de synthèse

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. 62 COSV ont été sélectionnés sur la base des données de contamination issues de la littérature et de valeurs toxicologiques de référence.

La partie du projet financée par l'ADEME/Primequal concerne la faisabilité de mesure de ces COSV dans les poussières sédimentés au sol des logements.

Le premier objectif était de développer et évaluer une méthode d'analyse de COSV, dans les poussières collectées par aspirateur ménager ou par lingette. Des compromis techniques lors de l'injection ou de la séparation chromatographique ont conduit à éliminer le folpet, le propoxur, le malathion, l'éthyl parathion, le méthyl parathion, le BDE 209 et le benzo[ghi]perylène. **La méthode a pu être développée en GC/MS/MS pour 55 substances :**

- ✓ **Pesticides organochlorés**
Aldrin, cis et trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrin, alpha-endosulfan, endrin, heptachlore, alpha-HCH, gamma-HCH et métolachlore
- ✓ **Pesticides organophosphorés**
Chlorpyrifos éthyl, diazinon, dichlorvos
- ✓ **Autres pesticides**
Atrazine, oxadiazon
- ✓ **Pyréthriinoïdes**
Cyfluthrine, cyperméthrine, deltaméthrine, perméthrine et tétraméthrine
- ✓ **Esters phosphoriques**
Tributylphosphate
- ✓ **Muscs polycycliques**
Galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN)
- ✓ **Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)**
Acénaphène, 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)

La méthode comprend 1) une extraction par solvant à haute température et à haute pression (poussières d'aspirateur) ou aux ultrasons (poussières sur lingettes) 2) une injection et séparation chromatographique en phase gazeuse et 3) une détection par spectrométrie de masse en tandem. **Elle 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 à**

l'évaluation initiale des performances d'une méthode de mesure dans l'eau, utilisées à défaut de normes équivalentes pour les matrices solides.

Un deuxième objectif était d'évaluer l'influence des conditions de stockage, de tamisage et de conservation des échantillons de poussières collectés par aspirateur ménager et par lingette. Ces travaux visent notamment à étudier la faisabilité d'analyser les échantillons collectés en 2008 et 2009 lors de la campagne nationale « Plomb-Habitat ». Pour cela, un échantillon homogène de poussières (qui contient une majorité des composés) a été constitué, puis stocké selon le mode de prélèvement (aspirateur ou lingette) dans des conditions variées de durée (de 7 à 180 jours), température (de -18°C à 35°C), conditionnement (sachet zippé ou sac poubelle) et luminosité (obscurité ou lumière du jour). Les concentrations mesurées à l'issue des essais ont été comparées aux concentrations initiales de l'échantillon homogène en tenant compte des incertitudes de mesure. **Aucune modification significative des concentrations en COSV n'est observée pour un stockage à -18°C.** En revanche **la durée de conservation affecte la concentration de quelques composés** (en particulier le lindane et l'aldrine) **lorsqu'ils sont conservés à température positive.** On n'observe pas d'influence du conditionnement ni de la luminosité.

Pour la majorité des composés, le stockage de poussières (sac 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 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. Pour les poussières sur lingette, les résultats sont moins nombreux du fait des difficultés analytiques rencontrées, mais on n'observe pas d'évolution significative de la concentration sur les 15 jours de stockage à 5, 20 et 35°C. **Des recommandations de durée et température maximales de stockage sont ainsi proposées selon les molécules recherchées. Ces résultats permettent la poursuite du projet ECOS.**

En complément, l'homogénéité de l'échantillon de poussières d'aspirateur a été testée après l'étape de tamisage. La variabilité des concentrations en COSV après tamisage à 250 µm, a été mesurée sur 10 prises d'essai de 200 mg. Les coefficients de variation (CV) observés sont majoritairement inférieurs à 10 %, ce qui est faible au regard des incertitudes associées au prélèvement et à la mesure.

Enfin, afin de décrire la variabilité spatiale des concentrations en COSV dans le cadre d'un prélèvement de poussières au moyen d'une lingette, 12 prélèvements ont été réalisés dans une même pièce d'un logement (séjour). Des CV de 16 à 43 % selon les composés sont obtenus. Ces CV sont supérieurs ou égaux à ceux du dosage. Cependant, seuls des phtalates et la galaxolide ont été quantifiés, ce qui limite la portée de ces résultats.

En conclusion, la méthode d'analyse développée peut être mise en œuvre pour quantifier la contamination en COSV de poussières d'habitation, pour les échantillons répondant aux conditions de conservation requises.

Executive summary

This study is part of the ECOS-Habitat project which aims at assessing health importance of indoor cumulative exposure to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC), by a risk assessment approach. 62 SVOC have been selected on the basis of contamination data retrieved from a literature survey and toxicity references values. This study funded by ADEME/Primequal examines feasibility of measuring these SVOC in settled house dust. **The first objective was to develop and evaluate an analytical measurement method for selection of SVOC in settled house dust, collected by a vacuum cleaner or a wipe.**

Technical tradeoffs concerning injection or chromatographic separation lead to eliminate folpet, propoxur, malathion, ethyl-parathion, methyl-parathion, BDE-209 and benzo[ghi]perylene. **A GC/MS/MS method has been developed for 55 substances:**

- ✓ **Organochlorines**
Aldrin, cis and trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrin, alpha-endosulfan, endrin, heptachlor, alpha-HCH, gamma-HCH and metolachlor
- ✓ **Organophosphorous pesticides**
Chlorpyrifos, diazinon and dichlorvos
- ✓ **Other pesticides**
Atrazine, oxadiazon
- ✓ **Pyrethroids**
Cyfluthrin, cypermethrin, deltamethrin, permethrin and tetramethrin
- ✓ **Phosphorous esters**
Tributylphosphate
- ✓ **Musk fragrances**
Galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN)
- ✓ **Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)**
Acenaphthene, anthracene, benzo[a]pyrene, fluoranthene, fluorene, phenanthrene and pyrene
- ✓ **Polychlorobiphenyls (PCBs)**
PCB 28, 31, 52, 77, 101, 105, 118, 126, 138, 153 and 180
- ✓ **Phthalates**
BBP, DBP, DEHP, DEP, DiBP, DiNP, DMEP and DMP
- ✓ **Polybromodiphenylethers (PBDEs)**
BDE-85, 99, 100 and 119 (penta)

The method consists in 1) an high temperature and pressure solvent extraction (vacuumed dust) or by ultrasonication (wiped dust) 2) an injection and gas phase chromatographic separation and 3) a detection by tandem mass spectrometry. **It has been evaluated (calibration, limit of quantification, accuracy, measurement uncertainty and recovery) in the framework of NF T 90-210 and XP T 90-220 standards for water pollutants,** because no such standard exists for solid matrix.

A second objective was to assess the influence of various storage and sieving conditions for dust samples collected by a vacuum and a wipe. This is notably to assess feasibility of analyzing dust

samples collected in the nationwide “Plomb-Habitat” survey. To achieve this, a homogenous sample (with a majority of studied compounds) was made up and then stored in various time (7 to 180 days), temperature (-18 to 35°C), packaging (zipped sachet or rubbish bag) and lightness (darkness or daylight) conditions. The concentrations measured after storage have been compared to initial ones, taking into account the measurement uncertainty. **No influence of time is noticed when dust is stored at -18°C.** Nevertheless **time and above zero temperatures are influencing concentrations for a few compounds** (notably α -HCH and aldrin). No influence of lightness or packaging has been observed. For most of compounds, storage of vacuumed dust before freezing could be 6 months for 5°C and 2 months for 20°C. The decrease in concentrations is not systematically linear and it seems difficult to establish a common decrease pattern for all compounds, taking into account studied parameters. Results are not as numerous for wiped dust because of encountered analytical difficulties, but no significant change in concentration was noticed during 15 days storage for 5, 20 et 35°C. In consequence, **storage duration and temperature are proposed for each compound. This allows the pursuit of the ECOS project.**

In addition, the homogeneity of SVOCs concentrations in a vacuumed dust sample has been tested after the sieving stage. The variability of vacuumed dust after 250 μm sieving was studied on ten 200 mg subsamples. The observed variations coefficients are less than 10 %, which is considered less than sampling and analyzing uncertainties.

A least 12 wipe samples have been taken in the living room of a real dwelling. The variations coefficients range from 16 to 43 % according to substances; they are larger or equal to analytical CV. However only phthalates and galaxolide were quantified, which limits importance of those findings.

In conclusion, the developed analytical method can be implemented to quantify SVOC contamination of house settled dust, for samples meeting storage conditions requirements.

Table des matières

1	Contexte	15
1.1	Contexte général : le projet ECOS-Habitat	15
1.2	Travaux préalables	15
1.2.1	Sélection des molécules	16
1.2.2	Choix de la filière analytique	16
1.2.3	Liste initiale des molécules retenues	16
1.2.4	Nature des échantillons.....	17
1.2.5	Conservation des échantillons.....	17
1.2.6	Stratégie d'analyse	18
1.3	Objectifs.....	20
2	Développement et évaluation des performances de l'analyse.....	22
2.1	Développement analytique	22
2.1.1	Matériel et méthode	22
2.1.2	Résultats	23
2.2	Evaluation des performances des méthodes d'analyse.....	26
2.2.1	Mise en œuvre.....	27
2.2.2	Résultats	31
3	Etude de la conservation des échantillons	37
3.1	Contexte de l'étude de la conservation des échantillons	37
3.2	Préparation et test de l'homogénéité de l'échantillon composite	39
3.2.1	Préparation de l'échantillon composite	39
3.2.2	Caractérisation et test de l'homogénéité de l'échantillon composite.....	39
3.3	Tests de conservation des échantillons de poussières.....	39
3.3.1	Mise en œuvre.....	39
3.3.2	Contrôle qualité.....	40
3.3.3	Critères de décision de la conservation ou non des échantillons	41
3.3.4	Résultats	42
3.3.5	Discussion.....	46
4	Essais complémentaires	50
4.1	Description de la variabilité des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières tamisé 50	
4.2	Description de la variabilité spatiale des concentrations en COSV.....	50
5	Conclusion générale	52

6	Liste des annexes.....	53
7	Liste des publications et communications issues du contrat.....	54
8	Références.....	55

Liste des tableaux

Tableau 1 : Paramètres d'extraction (ASE 350).....	24
Tableau 2 : Programme thermique de l'injecteur.....	24
Tableau 3 : Programme thermique du four	25
Tableau 4 : Liste des transitions retenues.....	25
Tableau 5 : Limites de quantification (LQ) présumées de la méthode d'analyse.....	28
Tableau 6 : Résumé des essais à mener pour l'évaluation des performances des méthodes d'analyse	31
Tableau 7 : Limites de quantification (LQ) finales de la méthode d'analyse	32
Tableau 8 : Résultats associés à l'estimation de l'incertitude de mesure de la méthode aspirateur...	33
Tableau 9 : Résultats associés à l'estimation de l'incertitude de mesure de la méthode lingette.....	34
Tableau 10 : Rendements d'extraction de la méthode aspirateur	35
Tableau 11 : Rendements d'extraction de la méthode lingette.....	35
Tableau 12 : Durées de conservation testées pour les poussières conservées à 5°C, 20°C et 35°C.....	39
Tableau 13 : Durées de conservation testées pour les poussières conservées à -18°C.....	39
Tableau 14 : Durées de conservation testées pour les lingettes conservées à 5°C, 20°C et 35°C	40
Tableau 15 : Durées de conservation testées pour les lingettes conservées à -18°C.....	40
Tableau 16 : Synthèse des essais de conservation de l'échantillon composite dans les sacs poubelle	42
Tableau 17: Synthèse des essais de conservation de l'échantillon composite dans les sachets zippés	43
Tableau 18 : synthèse des essais sur l'échantillon composite conservé sur les lingettes.....	45
Tableau 19 : Durée de conservation possible des échantillons de poussière selon la température	48
Tableau 20 : Distribution des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières tamisé	50
Tableau 21 : Description de la variabilité spatiale des concentrations en COSV	51
Tableau 22 : Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse.....	76
Tableau 23 : Incertitude de mesures utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les poussières brutes	90
Tableau 24 : Incertitudes de mesure utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les lingettes (essais à -18°C)	91

Tableau 25 : Incertitudes de mesure utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les lingettes (essais à 5, 20 et 35°C)	92
Tableau 26 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes à -18°C	94
Tableau 27 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 5°C	95
Tableau 28 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 20°C	96
Tableau 29 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 35°C	97
Tableau 30 : Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 5°C	98
Tableau 31: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 20°C	99
Tableau 32: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 35°C	100
Tableau 33: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans un sachet zippé exposé à la lumière.....	101
Tableau 34 : Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans un flacon brun à 20°C	102
Tableau 35 : Résultats des tests de conservation des lingettes à -18°C	104
Tableau 36 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 5°C.....	105
Tableau 37 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 20°C.....	106
Tableau 38 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 35°C.....	107

Liste des figures

Figure 1 : Stratégie d'analyse des prélèvements de poussières	20
Figure 2 : Tamis en acier inoxydable	22
Figure 3 : Tamiseuse.....	22
Figure 4 : Système ASE 350	22
Figure 5 : Système GC/MS/MS	23
Figure 6 : Chromatogramme (60 substances)	25
Figure 7 : Tests de conservation effectués sur les poussières brutes	38
Figure 8 : Tests de conservation effectués sur les lingettes.....	38
Figure 9 : Cinétiques de décroissance des concentrations de l'aldrine, de l' α -HCH et du DBP lors des tests de conservation sur les poussières brutes	49

Sigles et acronymes

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

Afsset : Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail

ASE : Accelerated Solvent Extraction

BBP : Butylbenzylphthalate

CAS : Chemical Abstracts Service

CH₂Cl₂ : Dichlorométhane

Cofrac : Comité français d'accréditation

COSV : Composé Organique Semi-Volatil

CSTB : Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

CV : Coefficient de variation

DEHP : Di(2-ethylhexyl)phthalate

DEP : Diethylphthalate

DBP : Di-n-butylphthalate

DiBP : Diisobutylphthalate

DiNP : Diisononylphthalate

DMEP : Dimethoxyethylphthalate

DMP : Dimethylphthalate

ECOS-Habitat : Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat

EHESP : Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique

EMA : Ecart maximal acceptable

EN : Ecart normalisé

Ensaï : Ecole nationale de la statistique et de l'analyse de l'information

ET : Ecart-type

GC : Gas Chromatography

GC/ECNI-MS : Gas Chromatography / Electron Capture Negative Ionization - Mass Spectrometry

GC/MS : Gas Chromatography / Mass Spectrometry

GC/MS/MS : Gas Chromatography / tandem Mass Spectrometry

GUM : Guide to the expression of uncertainty in measurement

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HCH : Hexachlorocyclohexane

LC : Limite de contrôle

LCI : Limite de contrôle inférieure

LCS : Limite de contrôle supérieure

LC/MS/MS : Liquid Chromatography / tandem Mass spectrometry

LERES : Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé

LQ : Limite de quantification

LS : Limite de surveillance

LSI : Limite de surveillance inférieure

LSS : Limite de surveillance supérieure

MAE : Microwave-Assisted Extraction

MRM : Multiple Reaction Monitoring

MSPD : Matrix Solid Phase Dispersion

N.E. : Non exploitable

NIST : National Institute of Standards & Technology

OQAI : Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

PBDE : Polybromodiphényléther

PCB : Polychlorobiphényle

PFE : Pressurized Fluid Extraction

PLE : Pressurized Liquid Extraction

PSE : Pressurized Solvent Extraction

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PTV : Programmable Temperature Vaporizing

RPM : Revolution Per Minute

SRM : Selective Reaction Monitoring

SRM : Standard Reference Material

TCNB : 1,2,3-trichloro-4-nitrobenzène

TSQ : Triple Stage Quadrupole

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

1 Contexte

1.1 Contexte général : le projet ECOS-Habitat

Ces travaux s'inscrivent dans le cadre plus global du projet ECOS-Habitat : Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risques pour le développement de l'enfant. Ce projet, résumé ci-après, est présenté plus en détails en Annexe 1.

Contexte : l'utilisation de nombreux produits et matériaux (plastifiants, retardateurs de flamme, pesticides) dans les environnements intérieurs peut conduire à la dissémination de composés organiques semi-volatils (COSV). Cette contamination est peu documentée en France alors que des effets sur la santé sont suspectés.

Objectif : apprécier l'importance du problème de santé publique posé par les COSV dans l'habitat par une approche d'évaluation des risques.

Matériel et méthodes : Les COSV ont été hiérarchisés sur la base des données de contamination issues de la littérature et de valeurs toxicologiques de référence. Parallèlement, une revue de la littérature sur les méthodes de prélèvement et d'analyse a été menée. Sur ces bases, une stratégie d'analyse a été définie et les méthodes analytiques ont été développées pour chacune des 3 phases des COSV (fractions gazeuse et particulaire du compartiment atmosphérique, poussières déposées) considérées comme les voies majoritaires d'exposition. Le contact par voie cutanée ou voie orale de matériaux (revêtements intérieurs, mobilier, jouets, équipement bureautique, etc.) n'est pas considéré comme une voie d'exposition majoritaire aux COSV, bien que les matériaux représentent un réservoir pour nombre d'entre eux de par leur formulation ou comme surface disponible d'adsorption. L'influence des conditions de conservation des échantillons avant analyse est testée par la conservation d'échantillons témoins dans des conditions de durée, température, luminosité et conditionnement variées. La répartition des COSV entre les trois phases sera déterminée sur 30 logements grâce à leur mesure dans chacune des phases. L'exposition sera ensuite estimée à partir de cette répartition, de paramètres humains d'exposition issus de la littérature et de données de contamination. Celles-ci seront estimées sur des échantillons collectés au cours de campagnes nationales représentatives des logements et/ou de l'exposition des jeunes enfants français (Campagne « logements » de l'OQAI : particules en suspension-PM₁₀, Campagne Plomb-Habitat : poussières déposées collectées par sac aspirateur et par lingette). Les expositions aux différents COSV ayant un mécanisme d'action toxicologique commun seront ensuite cumulées afin de tenir compte de l'addition ou de la potentialisation des effets attendus.

Premiers résultats : Une soixantaine de composés ont pu être hiérarchisés (phtalates, polybromodiphényléthers, organophosphorés...). Beaucoup sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens et/ou toxiques pour le développement de l'enfant. La campagne de détermination de la répartition des COSV entre les 3 phases aura lieu durant l'hiver 2010-2011. Les échantillons collectés lors des campagnes nationales sont conservés au congélateur en attente de financement pour analyse.

Discussion : L'originalité du projet ECOS-Habitat est la définition de la liste de composés prioritaires et les développements analytiques correspondants, sur la base de critères sanitaires. Les difficultés attendues sont la prise en compte des voies cutanée et alimentaire pour certains composés, ainsi que l'évaluation du cumul des effets.

Conclusion : ce projet permettra l'acquisition des premières données à grande échelle sur la contamination en COSV des logements français, selon une approche intégrée des risques cumulant plusieurs types d'expositions.

1.2 Travaux préalables

Les éléments bibliographiques présentés dans ce chapitre sont issus d'une revue de la littérature scientifique financée en 2008 par l'Afsset (1).

1.2.1 Sélection des molécules

Un travail de sélection et de hiérarchisation des substances d'intérêt (2) a été réalisé dans le cadre de l'étude financée en 2008 par l'Afsset intitulée « Etude préliminaire à l'estimation de l'exposition aux contaminants organiques présents dans les poussières domestiques » (1). La première étape fut la constitution d'une liste de COSV selon leur plausibilité de présence dans les logements : substances déjà mesurées, ou déjà recherchées ou possiblement présentes car entrant dans la composition de matériaux ou produits et dont les propriétés physico-chimiques (température d'ébullition notamment) sont cohérentes avec la définition d'un COSV. La hiérarchisation a ensuite été réalisée à partir de deux critères : un critère de contamination (concentrations retrouvées dans les poussières sédimentées dans les logements) et un critère de dangerosité (substances disposant d'une valeur toxicologique de référence (VTR) ou de données toxicologiques permettant d'en construire). Ce travail a abouti à deux hiérarchisations, l'une relative aux effets à seuil de toxicité et l'autre aux effets sans seuil, et ainsi à une liste de substances prioritaires.

Dans le cadre de cette étude, tous les composés hiérarchisés ont été retenus, indépendamment de leur classement. Les familles représentées sont les suivantes : composés perfluorés, dérivés phénoliques (alkylphénols...), parabènes, paraffines chlorées, organo-étains, pesticides (organophosphorés, chlorés et azotés, pyréthriinoïdes et carbamates), polychlorobiphényles (PCB), phtalates, esters phosphoriques, muscs polycycliques, polybromodiphényléthers (PBDE) et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

1.2.2 Choix de la filière analytique

Ces substances ont ensuite été classées par filière analytique. On entend par filière analytique l'association d'une méthode de séparation et d'une méthode de détection, la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) par exemple. Les 5 filières analytiques suivantes ont été identifiées, chacune correspondant à l'utilisation d'un système de séparation et d'un système de détection spécifiques :

- ✓ filière LC/MS/MS (chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem) pour les seuls composés perfluorés du fait de difficultés analytiques propres à ces composés ;
- ✓ filière LC/MS/MS pour les dérivés phénoliques et les parabènes ;
- ✓ filière GC/ECNI-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse par ionisation chimique négative) pour les paraffines chlorées ;
- ✓ filière GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) après dérivation pour les composés organo-étains ;
- ✓ filière GC/MS/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem) pour les pesticides (organophosphorés, chlorés et azotés, pyréthriinoïdes et carbamates), PCB, phtalates, esters phosphoriques, muscs polycycliques, PBDE et HAP.

Finalement, le projet ECOS et, *a fortiori*, cette étude se sont, au moins pour l'instant, focalisés sur une seule des filières analytiques identifiées, pour des raisons budgétaires. Le choix s'est porté sur la filière GC/MS/MS puisqu'elle regroupe la majorité des substances les mieux classées dans les deux hiérarchisations (avec seuil et sans seuil), à l'exception des paraffines chlorées et des organo-étains.

1.2.3 Liste initiale des molécules retenues

La liste des molécules retenues initialement comprend ainsi les 62 COSV suivants, hiérarchisés en fonction de leur intérêt sanitaire et des possibilités analytiques :

- ✓ *Pesticides organochlorés*
Aldrin, cis et trans-chlordane, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, alpha-endosulfan, endrine, heptachlore, alpha-HCH, gamma-HCH (ou lindane) et métochlorure
- ✓ *Pesticides organophosphorés*
Chlorpyrifos éthyl, diazinon, dichlorvos, malathion, éthyl parathion et méthyl parathion
- ✓ *Autres pesticides*
Atrazine, oxadiazon, propoxur et folpet (ou folpel)

- ✓ *Pyréthroïdes*
Cyfluthrine, cyperméthrine, deltaméthrine, perméthrine et tétraméthrine
- ✓ *Esters phosphoriques*
Tributylphosphate
- ✓ *Muscs polycycliques*
Galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN)
- ✓ *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)*
Acénaphène, anthracène, benzo[a]pyrène, benzo[ghi]perylène, 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) et 209 (déca)

1.2.4 Nature des échantillons

Une stratégie de prélèvement a été établie en fonction d'une analyse systématique de la littérature scientifique, de la liste des COSV d'intérêt et des contraintes logistiques inhérentes à la campagne de prélèvement d'un autre projet mené par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'École des Hautes Etudes en Santé publique (EHESP) : le projet Plomb-Habitat. Ce projet vise à identifier les déterminants des plombémies élevées et modérées et à établir des relations quantitatives entre plomb sanguin et plomb au domicile de l'enfant. Dans le cadre de ce projet, le plomb a été mesuré au domicile des enfants par des prélèvements de différents compartiments environnementaux : eau, sols, poussières, peintures. 500 logements de France métropolitaine ont ainsi été visités en 2008 et 2009. Profitant de l'opportunité de collecter des échantillons de poussières sédimentées 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.

Les méthodes de prélèvement choisies découlent de l'analyse de la littérature scientifique et des contraintes logistiques suivantes : un temps de prélèvement réduit (5 minutes) et un encombrement minimum du matériel pour l'enquêteur. Cela a abouti à la stratégie de prélèvement suivante pour un objectif d'évaluation, à grande échelle, de la contamination des poussières dans l'habitat français :

- ✓ 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.

1.2.5 Conservation des échantillons

Weschler et Nazaroff (4) ont souligné, dans leur revue de synthèse approfondie sur les COSV, le peu d'informations disponibles sur la dégradation des COSV en environnement intérieur, ce qui contraste avec les nombreuses études relatives à leur durée de vie en extérieur. Néanmoins, ils avancent plusieurs arguments permettant d'aboutir à l'hypothèse suivante : les processus de dégradation chimique (hydrolyse, photolyse et oxydation) et biologique (micro-organismes) sont 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). 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 rencontrées dans la

littérature scientifique (quand elles sont renseignées). La température de conservation en est le parfait exemple. En effet, selon les études, elle varie de -70°C à 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. A titre d'illustration, il est à noter que la certification du matériau de référence SRM 2585 (*organic contaminants in house dust*) est valide plusieurs années (pour exemple, un lot acquis en 2009 est certifié jusqu'en juin 2015) pourvu qu'il soit manipulé et stocké conformément aux instructions du National Institute of Standards & Technology (NIST) qui préconise un stockage dans le flacon d'origine (en verre transparent), à l'abri de la lumière et à une température idéale comprise entre 15 et 30°C. Toutefois, sur toute la période de certification, le NIST effectue des contrôles afin d'identifier d'éventuels changements qui pourraient affecter la certification et, si le cas se présente, en avise le client. Il est précisé que les poussières des sacs aspirateur à l'origine du SRM 2585 ont été stérilisées par irradiation au rayon gamma avant toute manipulation, et ce afin d'éliminer l'activité microbiologique.

Dans le respect des conditions les plus régulièrement rencontrées dans la littérature, les échantillons de poussières ont été stockés à l'abri de la lumière, dans des flacons en verre brun et au congélateur selon les deux protocoles suivants :

- ✓ les lingettes sont disposées, après prélèvement, dans un flacon en verre brun fermé par une capsule métallique munie d'un septum en PTFE. A l'arrivée au laboratoire, les flacons sont stockés au congélateur (-18°C) ;
- ✓ les sacs aspirateurs sont disposés dans des sacs poubelle résistants et envoyés au laboratoire où ils sont stockés à l'abri de la lumière en attendant l'étape de tamisage. En cas d'aspirateur sans sac, les poussières sont récupérées et conditionnées dans un sachet zippé envoyé au laboratoire. Une fois tamisés, les échantillons de poussières sont conditionnés dans des flacons en verre brun et stockés au congélateur (-18°C).

1.2.6 Stratégie d'analyse

1.2.6.1 Préparation des échantillons de poussières

Une étape de tamisage des échantillons de poussières prélevées avec aspirateur est nécessaire afin d'assurer l'homogénéité des poussières analysées. L'étape de tamisage consiste à éliminer les particules grossières de l'échantillon brut. Cette étape est primordiale mais aucun consensus sur le *modus operandi* ne se dégage de l'analyse de la littérature scientifique. En effet, les études ayant recours au tamisage ne justifient pas le choix de la fraction granulométrique retenue au-delà du fait qu'un certain degré d'homogénéité de l'échantillon est nécessaire. De ce fait, une très grande diversité est observée : < 2 mm, < 1 mm, entre 75 µm et 1 mm, < 500 µm, < 150 µm, < 125 µm, < 100µm, < 75 µm, < 63 µm et < 60 µm.

Ce choix n'est pourtant pas anodin puisque les résultats analytiques peuvent varier significativement en fonction de la taille des particules (5). En effet, plusieurs études montrent que la concentration d'une substance dans les poussières augmente généralement lorsque la taille des particules diminue et donc que la surface spécifique augmente. La distribution de quelques polluants, pesticides et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), en fonction de la taille des particules a ainsi été étudiée par Lewis (6) : un échantillon composite composé de plusieurs échantillons de poussières a été séparé en sept fractions de < 4 µm à 500 µm. Chacune de ces fractions a ensuite été analysée. Pour la grande majorité des polluants, les concentrations augmentent progressivement avec la diminution de la taille des particules. Les auteurs observent notamment une très forte augmentation pour les deux fractions les plus fines (4-25 µm et < 4 µm).

A la question « quelle fraction analyser ? », Butte et Heinzow (5) apportent la réponse suivante : dans le cadre d'une analyse de contaminants organiques, c'est la fraction < 63 µm qui doit être privilégiée du fait de l'absence de sable en-deçà de ce diamètre. Le sable est en effet inerte et, par conséquent, sa capacité d'adsorption vis-à-vis des composés organiques est nulle. Les échantillons tamisés sont ainsi plus homogènes entre eux et l'analyse s'en trouve facilitée. Cette réponse est satisfaisante pour une évaluation de la contamination des poussières, mais d'autres éléments sont à prendre en

compte dans le cadre d'une évaluation de l'exposition, et notamment la représentativité de la poussière analysée vis-à-vis de la poussière susceptible d'adhérer à la main d'un enfant et ainsi d'être ingérée (absorption digestive) ou absorbée (absorption cutanée). A ce sujet, les études suggèrent que les particules les plus fines adhèrent mieux aux mains des enfants. Les particules < 100-200 µm sont ainsi retenues plus efficacement par la peau (6;7). Que Hee (8) rapporte que les particules inférieures à 246 µm adhèrent plus facilement à la main d'un enfant que de plus grosses particules et de ce fait, sont plus susceptibles d'être ingérées par l'enfant. Duggan (9) conclut de son côté que la majorité des particules (90-98% en nombre) trouvées sur les mains d'un enfant ont un diamètre < 10 µm pour un maximum entre 80 µm et 100 µm. Lewis va un peu plus loin en faisant l'hypothèse que l'absorption d'un polluant à partir de particules ingérées est plus efficace avec les particules les plus fines (6). Cependant aucune donnée, à notre connaissance, sur l'efficacité de l'absorption des contaminants organiques en fonction de la taille des particules n'est disponible pour confirmer ou infirmer cette hypothèse.

Pour conclure sur ce point, le choix de la fraction à analyser doit se faire en fonction des objectifs de l'étude (contamination, exposition, caractérisation des sources), mais aussi des deux contraintes suivantes :

- ✓ Dans le cadre d'une analyse de contaminants organiques, la quantité de poussières nécessaire est importante. Or plus on privilégiera les particules fines, plus la quantité de poussières disponible pour l'analyse sera faible ;
- ✓ Dans un souci de comparaison des résultats entre études similaires, il faudra veiller à l'homogénéité des méthodes de préparation des échantillons.

Par ailleurs, toutes les études n'ont pas systématiquement recours au tamisage et des approches différentes en termes de préparation de l'échantillon sont rapportées dans la littérature scientifique. Pour exemple, l'échantillon de poussières peut être analysé sans traitement préalable. C'est le cas notamment des prélèvements sur lingette ou filtre pour lesquels l'échantillon est traité généralement dans son intégralité, lingette ou filtre inclus. L'échantillon peut aussi être débarrassé des particules grossières et autres petits objets mêlés à la poussière (boutons, morceaux de plastique, cheveux, poils, fibres, cailloux...) à l'aide d'outils adéquats (5). Enfin, pour obtenir un échantillon homogène, il est possible de prélever uniquement la fraction de poussière située entre les couches interne et externe d'un sac aspirateur, cette fraction étant exempte de larges particules et de corps étrangers (10;11).

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un tamisage à 100 µm (cf. éléments détaillés dans le paragraphe 2.1.2.1).

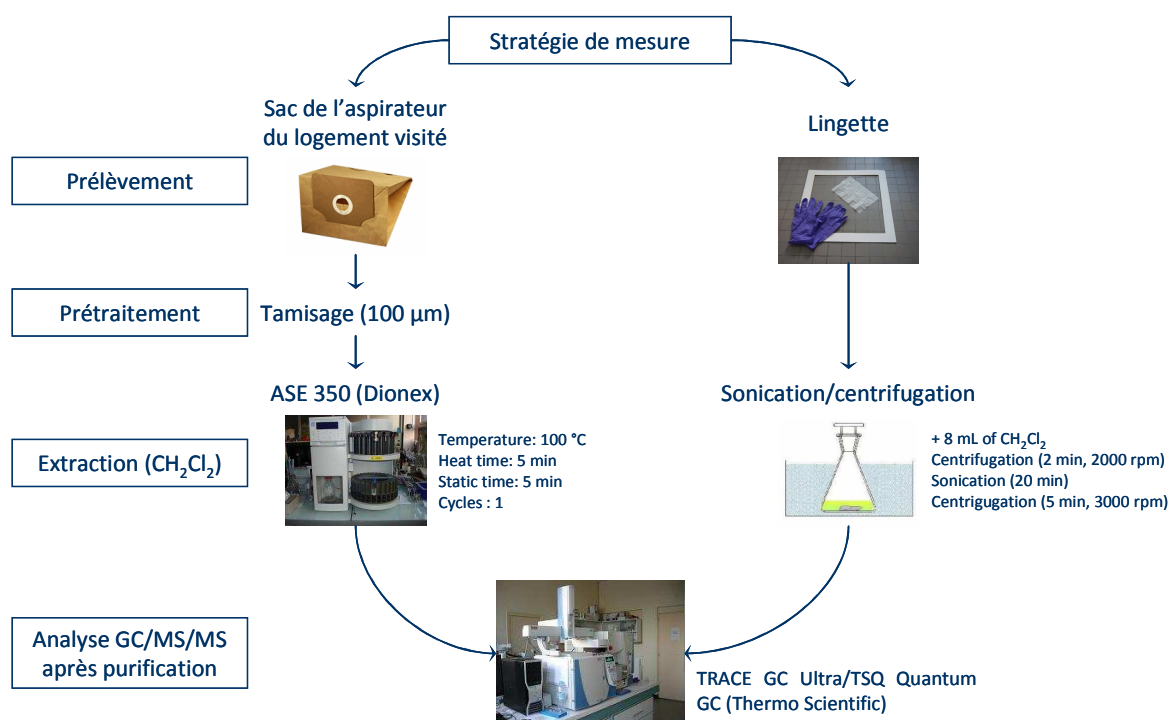
1.2.6.2 Extraction des échantillons de poussières

La poussière domestique, mélange hétérogène de fibres et de particules organiques et inorganiques (5), est une matrice complexe caractérisée par une forte teneur en carbone organique (12;13), ce qui implique irrémédiablement des difficultés en terme d'extraction et d'analyse. Seules quelques techniques d'extraction, basées majoritairement sur l'utilisation de solvants organiques, ont été rapportées dans la littérature scientifique. Parmi les plus courantes, l'extraction assistée par ultrasons ou agitation mécanique, l'extraction au Soxhlet (extraction sous chauffage à pression atmosphérique) et l'extraction à pression et température élevées ou PLE (Pressurized Liquid Extraction), technique également connue sous les abréviations suivantes : PFE (Pressurized Fluid Extraction), PSE (Pressurized Solvent Extraction) et ASE (Accelerated Solvent Extraction). Ces trois techniques sont employées dans la grande majorité des études répertoriées, soit environ 90 %. En ce qui concerne les solvants d'extraction, le dichlorométhane, l'hexane et l'acétone sont les plus fréquemment utilisés, seuls ou en mélange, pour l'extraction d'un grand nombre de composés organiques tels que les PBDE et autres retardateurs de flamme bromés, les PCB, les phtalates, les HAP... Pour ce qui est des 10 % d'études restantes, les auteurs ont eu recours à trois autres techniques : l'extraction assistée par micro-ondes (MAE, Microwave-Assisted Extraction), l'extraction par dispersion d'un support solide (MSPD, Matrix Solid Phase Dispersion) et la désorption thermique.

En ce qui concerne l'étape de purification, les composés interférents sont éliminés, dans la plupart des cas, au moyen d'une succession d'étapes allongeant considérablement la durée de l'analyse, impliquant une consommation élevée en solvant organique et durant lesquelles les risques de perte d'analytes et/ou de contamination sont réels. Dans le cas de notre étude, cette étape est indispensable, particulièrement pour les échantillons prélevés au moyen d'une lingette. En effet, la lingette (Lead Dust Sampling Wipe, Aramsco) est imbibée d'une solution aqueuse contenant notamment du polyorbate 20 (agent émulsifiant, tensioactif) que nous suspectons de perturber la séparation chromatographique (dérive des temps de rétention et élargissement des pics). L'utilisation des colonnes en verre Chromabond® NH₂ (Macherey-Nagel) a permis de régler ce problème sans impacter les rendements d'extraction. Ces colonnes sont également utilisées pour les échantillons de poussières tamisés.

Sur la base de ces informations, une stratégie d'analyse a été adoptée. Elle est illustrée dans la Figure 1. Les échantillons de poussières, qu'ils soient prélevés au moyen d'une lingette ou dans le sac aspirateur, sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem avec la même méthode instrumentale. En revanche, les étapes en amont de l'analyse (préparation de l'échantillon, extraction...) sont différentes selon la méthode de prélèvement employée. En effet, les lingettes sont soumises à une extraction assistée par ultrasons, tandis que les poussières issues des sacs aspirateurs sont extraites à l'aide d'un automate (ASE, Accelerated Solvent Extraction) après l'étape de tamisage. En outre, une étape de purification est nécessaire du fait de la complexité de la matrice poussière.

Figure 1 : Stratégie d'analyse des prélèvements de poussières



1.3 Objectifs

La partie du projet présentée ici a pour objectifs :

- ✓ de définir et valider des protocoles d'analyses des COSV dans les poussières d'habitation ;
- ✓ d'examiner l'influence des conditions de stockage, prétraitement, conservation d'échantillons (poussières déposées collectées par sac aspirateur et par lingette) afin notamment d'examiner

la faisabilité d'utiliser les échantillons collectés au cours de la campagne « Plomb-Habitat » pour évaluer la contamination des logements français.

La définition et la validation des protocoles d'analyses est un résultat en soi qui sera ultérieurement utilisée pour le projet. L'influence des conditions de stockage, prétraitement, conservation d'échantillons fournira une information scientifique originale, qui sera utilisée dans la suite du projet pour sélectionner les prélèvements satisfaisant aux conditions n'ayant pas d'influence sur la concentration des COSV.

En complément, et notamment suite au séminaire de présentation des projets devant le Conseil Scientifique Primequal (mai 2010), deux objectifs secondaires ont été inclus :

- ✓ décrire la variabilité des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières tamisé afin de tester l'influence de la prise d'essai ;
- ✓ décrire la variabilité spatiale des COSV dans une pièce lorsqu'ils sont prélevés par une lingette.

2 Développement et évaluation des performances de l'analyse

2.1 Développement analytique

2.1.1 Matériel et méthode

2.1.1.1 Matériel

Préparation de l'échantillon :

- ✓ Tamis en acier inoxydable de 100 μm (150 mm x 50 mm) (Figure 2)
- ✓ Fond de tamis en acier inoxydable (Figure 2)
- ✓ Couvercle en acier inoxydable (Figure 2)
- ✓ Tamiseuse (Retsch) (Figure 3)

Extraction :

- ✓ Cuve à ultrasons 2510 (Branson)
- ✓ Centrifugeuse Z300 (Hermle)
- ✓ Système automatisé d'extraction par solvant ASE 350 (Dionex) (Figure 4)

Figure 2 : Tamis en acier inoxydable



Figure 3 : Tamiseuse



Figure 4 : Système ASE 350



Analyse :

Le système d'analyse utilisé est un chromatographe en phase gazeuse TRACE GC Ultra équipé d'un injecteur PTV (Programmable Temperature Vaporizing) et d'une plate-forme d'injection automatique TriPlus, et couplé à un spectromètre de masse en tandem de type triple quadripôle TSQ Quantum GC (Thermo Scientific) (Figure 5). Le spectromètre de masse de type triple quadripôle est équipé de 3 quadripôles successifs. Le premier sélectionne les ions précurseurs (ou ions parents) selon leur rapport masse/charge (m/z). A l'aide d'un gaz de collision, l'argon, ces ions précurseurs sont ensuite fragmentés dans le second quadripôle pour générer des ions produits (ou ions fils) sélectionnés selon leur rapport masse/charge par le troisième quadripôle. Le couple ion précurseur / ion produit est appelé transition MRM (Multiple Reaction Monitoring) ou transition SRM (Selective Reaction Monitoring). Cette association de trois quadripôles permet de s'affranchir des phénomènes de superposition de fragments de même poids issus de 2 molécules différentes.

Figure 5 : Système GC/MS/MS



2.1.1.2 Méthode

Ce travail de mise au point a été mené en plusieurs étapes :

- ✓ optimisation de l'étape d'extraction à partir d'un matériau de référence certifié ;
- ✓ optimisation de l'injection et de la séparation chromatographique ;
- ✓ optimisation de la détection des substances ciblées.

2.1.2 Résultats

2.1.2.1 Tamisage de l'échantillon

Dans le cadre de cette étude, nous avons opté pour un tamisage à 100 μm . Il est rappelé que le matériau de référence certifié SRM 2585 est également tamisé à 100 μm . Le protocole de tamisage est le suivant : l'échantillon de poussières est déposé dans un tamis en acier inoxydable muni d'un fond de tamis et d'un couvercle. L'ensemble est installé sur une tamiseuse qui assure une agitation régulière pendant 15 minutes. La fraction cible est alors récupérée dans le fond de tamis, conditionnée dans un flacon en verre ambré et stockée au congélateur à -18°C .

2.1.2.2 Extraction

Echantillons de poussières prélevés par lingette : extraction aux ultra-sons

La lingette est retirée de son flacon en verre brun, transférée dans un tube en verre puis enrichie d'une solution contenant 4 traceurs d'extraction (pentachlorobenzène 13C6, fenchlorphos, méthoprotryne et fenpropathrine). 8 mL de dichlorométhane sont ajoutés dans le tube qui est centrifugé pendant 2 minutes à 2000 tours par minute. Le tube est ensuite placé dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes. Il est à nouveau centrifugé pendant 5 minutes à 3000 tours par minute avant d'être placé à -18°C pendant 2 heures afin de séparer l'eau du solvant. 5 mL de la phase organique sont ensuite prélevés et transférés dans un tube jaugé. L'extrait est ensuite évaporé jusqu'à 1 mL au bain-marie sous un flux d'azote, puis purifié sur une colonne en verre Chromabond® NH_2 . Enfin, l'éluat est évaporé, ajusté à 0,5 mL de dichlorométhane, enrichi d'un traceur d'injection (1,2,3-trichloro-4-nitrobenzène ou TCNB), homogénéisé dans un bain à ultrasons et transféré dans un flacon en verre brun. L'extrait ainsi conditionné est stocké au congélateur à -18°C jusqu'à l'analyse.

Echantillons de poussières prélevées par aspirateur : extraction par PLE

L'extraction des échantillons de poussières s'effectue après tamisage à 100 μm par solvant à haute température et à haute pression sur l'ASE 350 (Dionex) : 200 mg de l'échantillon tamisé sont mélangés à 2600 mg de célite. Le tout est ensuite inséré dans une cellule d'extraction de 5 mL munie

de filtres, puis enrichi d'une solution contenant 4 traceurs d'extraction (pentachlorobenzène 13C6, fenchlorphos, méthoprotryne et fenpropathrine). La cellule est alors positionnée dans l'ASE 350 et soumise à une extraction au dichlorométhane avec la méthode décrite dans le Tableau 1. L'extrait organique obtenu est ensuite évaporé au bain-marie à 30°C sous un flux d'azote jusqu'à 10 mL précisément. 500 µL de ces 10 mL sont transférés dans un flacon en verre brun et enrichis d'un traceur d'injection, le TCNB. L'extrait obtenu de la sorte est 20 fois moins concentré, ce qui permet la quantification des substances fortement concentrées dans les échantillons de poussières, notamment certains phtalates. Les 9,5 mL restants sont évaporés au bain-marie à 30°C sous un flux d'azote jusqu'à environ 1 mL, puis purifiés sur une colonne en verre Chromabond® NH₂. Finalement, l'éluât est évaporé, ajusté à 0,5 mL, enrichi d'un traceur d'injection (TCNB), homogénéisé dans un bain à ultrasons et transféré dans un flacon en verre brun. L'extrait ainsi conditionné est stocké au congélateur à -18 °C jusqu'à l'analyse.

Tableau 1 : Paramètres d'extraction (ASE 350)

Température d'extraction	100 °C
Durée de la montée en température (heat)	5 min
Durée de l'extraction (static time)	5 min
Nombre de cycles	1 cycle
Volume de solvant utilisé pour le rinçage de la cellule (en % du volume de la cellule)	60 %
Durée de la purge	60 s
Solvant d'extraction	CH ₂ Cl ₂

2.1.2.3 Injection et séparation chromatographiques

Les premiers essais menés sur des échantillons réels de poussières domestiques ont entraîné un encrassement rapide du détecteur, synonyme de nettoyages fréquents de la source du spectromètre de masse. Des compromis ont été faits afin d'obtenir une méthode plus robuste, notamment en ce qui concerne la prise d'essai et le volume d'injection. L'injecteur PTV est ainsi utilisé en mode splitless avec un insert « baffle liner ». Le volume d'injection est fixé à 1 µL et le débit d'hélium dans la colonne à 2 mL/min. La colonne capillaire utilisée est la colonne Rtx-PCB (Restek) dont les dimensions sont les suivantes : 60 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et 0,25 µm d'épaisseur de film. Cette colonne est déjà utilisée au laboratoire pour l'analyse de PCB, de pesticides chlorés, de pesticides organophosphorés et de triazines. Elle permet notamment la séparation des PCB 28 et 31. Etant donné la liste importante de substances investiguées incluant des PCB et des PBDE, nous avons opté pour une colonne de 60 m de longueur.

Des difficultés techniques rencontrées au cours du développement de la méthode ont conduit à éliminer plusieurs molécules. Le folpet, le propoxur, le malathion, l'éthyl parathion et le méthyl parathion ont été écartés pour des problèmes vraisemblablement liés à l'étape d'injection (dégradation thermique), tandis que le BDE 209 a été écarté pour cause de dégradation thermique lors de la séparation chromatographique. Quant au benzo[ghi]perylène, il sort en toute fin de chromatogramme, environ 20 minutes après l'avant dernière substance. Pour le détecter, le four reste à haute température (300°C) pendant environ 40 minutes, ce qui occasionne une détérioration de la colonne capillaire et ainsi un encrassement prématuré du détecteur. Afin de préserver le système analytique, il a été décidé d'écarter également le benzo[ghi]perylène. La conséquence directe est la réduction du temps d'analyse d'environ 20 minutes. La liste finale ne comprend donc plus que 55 substances (Tableau 4).

Les programmes thermiques de l'injecteur et du four sont détaillés respectivement dans le Tableau 2 et le Tableau 3.

Tableau 2 : Programme thermique de l'injecteur

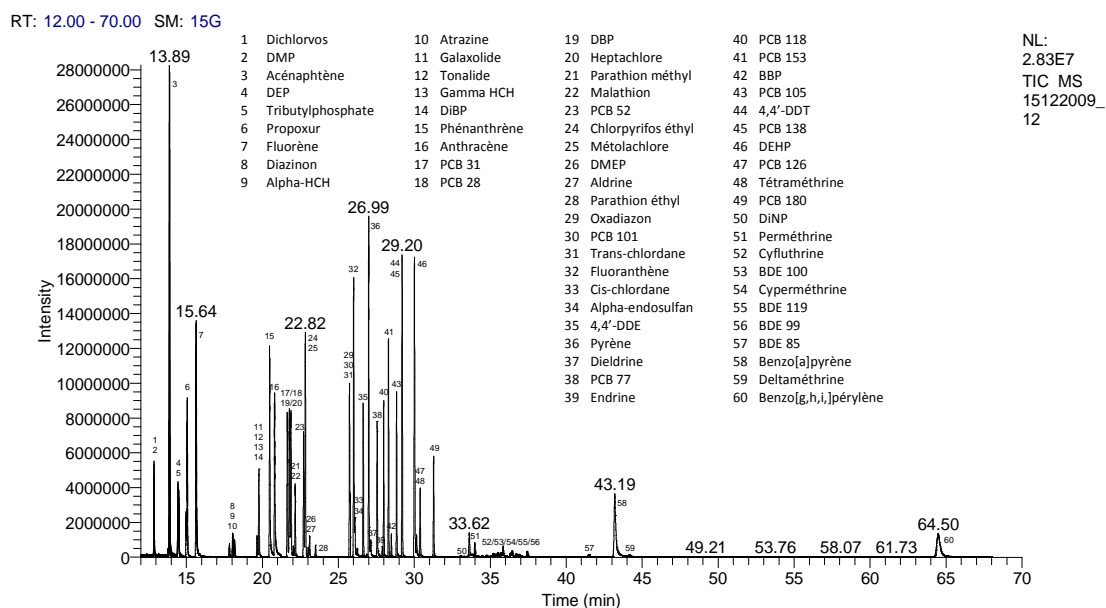
Rampe (°C/min)	Température (°C)	Temps (min)
	37	0,1
14,5	300	10

Tableau 3 : Programme thermique du four

Rampe (°C/min)	Température (°C)	Temps (min)
	35	2
30	210	8
8	300	18

Un chromatogramme illustrant la séparation obtenue est présenté dans la Figure 6.

Figure 6 : Chromatogramme (60 substances)



2.1.2.4 Détection

L'optimisation de la détection consiste en l'identification des transitions les plus spécifiques et les plus sensibles pour chaque substance investiguée et la détermination de l'énergie de collision optimale pour chaque transition. Deux transitions par substance ont ainsi été retenues et sont présentées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Liste des transitions retenues

Compound	Chemical family	CAS number	SRM transition 1			SRM transition 2		
			Parent mass	Product mass	Collision Energy (eV)	Parent mass	Product mass	Collision Energy (eV)
Dichlorvos	OPs	62-73-7	185.0	109.0	14	220.0	185.0	8
Dimethylphthalate (DMP)	Phthalates	131-11-3	163.0	133.0	10	194.1	163.0	10
Acenaphtene	PAHs	83-32-9	154.1	153.1	14	153.1	152.1	16
Diethylphthalate (DEP)	Phthalates	84-66-2	177.1	149.1	10	222.1	176.0	5
Tributylphosphate	OPs	126-73-8	155.0	99.0	6	211.1	99.0	10
Fluorene	PAHs	86-73-7	166.1	165.1	16	139.1	113.0	12
Diazinon	OPs	333-41-5	179.1	137.1	17	304.1	162.0	10
Alpha-HCH	Organochlorines	319-84-6	219.1	180.9	8	219.1	182.9	10
Atrazine	Triazines	1912-24-9	215.1	173.0	8	215.1	200.1	10
Galaxolide	Musks	1222-05-5	243.2	213.1	9	258.2	243.2	8
Tonalide	Musks	1506-02-1	258.2	187.1	15	258.2	243.2	8
Gamma-HCH (lindane)	Organochlorines	58-89-9	219.1	180.9	8	219.1	182.9	10
Diisobutylphthalate (DiBP)	Phthalates	84-69-5	149.0	121.0	10	223.0	149.0	5
Phenanthrene	PAHs	85-01-8	152.1	126.0	22	178.1	152.1	18

Compound	Chemical family	CAS number	SRM transition 1			SRM transition 2		
			Parent mass	Product mass	Collision Energy (eV)	Parent mass	Product mass	Collision Energy (eV)
Anthracene	PAHs	120-12-7	152.1	126.0	22	178.1	152.1	18
PCB 31	PCBs	16606-02-3	256.0	186.0	25	256.0	221.0	13
PCB 28	PCBs	7012-37-5	256.0	186.0	25	256.0	221.0	13
Di-n-butylphthalate (DBP)	Phthalates	84-74-2	149.0	121.0	10	223.1	149.0	5
Heptachlor	Organochlorines	76-44-8	271.8	236.9	14	273.8	238.9	14
PCB 52	PCBs	35693-99-3	291.9	222.0	24	291.9	257.0	13
Chlorpyrifos	OPs	2921-88-2	314.0	257.9	12	314.0	285.9	10
Metolachlor	Amides derivatives	51218-45-2	238.1	133.0	25	238.1	162.1	11
Dimethoxyethylphthalate (DMEP)	Phthalates	117-82-8	104.1	76.1	10	207.1	59.0	10
Aldrin	Organochlorines	309-00-2	262.9	192.9	30	262.9	227.9	15
Oxadiazon	Oxadiazolone	19666-30-9	302.0	175.0	13	344.1	258.0	11
PCB 101	PCBs	37680-73-2	325.9	256.0	22	325.9	290.9	12
Trans-chlordane	Organochlorines	5103-74-2	372.8	265.9	20	372.8	336.9	10
Fluoranthene	PAHs	206-44-0	202.1	175.0	35	202.1	201.1	18
Cis-chlordane	Organochlorines	5103-71-9	372.8	265.9	20	372.8	336.9	10
Alpha-endosulfan	Organochlorines	959-98-8	195.0	159.0	12	241.0	206.0	10
4,4'-DDE	Organochlorines	72-55-9	246.0	176.0	20	317.9	248.0	20
Pyrene	PAHs	129-00-0	202.1	201.1	16	202.1	200.1	15
Dieldrin	Organochlorines	60-57-1	276.9	206.9	20	276.9	241.0	8
PCB 77	PCBs	32598-13-3	220.0	150.0	26	291.9	222.0	20
Endrin	Organochlorines	72-20-8	262.9	190.9	25	262.9	192.9	25
PCB 118	PCBs	31508-00-6	325.9	256.0	22	325.9	290.9	12
PCB 153	PCBs	35065-27-1	359.8	289.9	25	359.8	324.9	13
Butylbenzylphthalate (BBP)	Phthalates	85-68-7	238.1	104.0	15	238.1	132.0	5
PCB 105	PCBs	32598-14-4	256.0	186.0	30	325.9	256.1	18
4,4'-DDT	Organochlorines	50-29-3	235.0	165.1	18	237.0	165.1	18
PCB 138	PCBs	35065-28-2	359.8	289.9	25	359.8	324.9	13
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	Phthalates	117-81-7	149.0	121.0	13	167.0	149.0	7
PCB 126	PCBs	57465-28-8	256.0	186.0	30	325.9	256.1	18
Tetramethrin	Pyrethroids	7696-12-0	164.1	107.1	10	164.1	135.0	10
PCB 180	PCBs	35065-29-3	393.8	323.9	25	393.8	358.8	13
Diisononylphthalate (DiNP)	Phthalates	68515-48-0	293.2	149.0	10	293.2	167.0	5
Permethrin	Pyrethroids	52645-53-1	183.1	153.0	15	183.1	168.0	15
Cyfluthrin	Pyrethroids	68359-37-5	163.0	127.0	10	226.0	206.0	10
BDE-100	PBDEs	189084-64-8	565.6	403.8	18	565.6	405.8	16
Cypermethrin	Pyrethroids	52315-07-8	165.0	127.0	10	181.1	152.1	15
BDE-119	PBDEs	n/a	565.6	403.8	18	565.6	405.8	16
BDE-99	PBDEs	60348-60-9	565.6	403.8	18	565.6	405.8	16
BDE-85	PBDEs	182346-21-0	565.6	403.8	18	565.6	405.8	16
Benzo[a]pyrene	PAHs	50-32-8	126.1	113.0	10	252.1	250.1	20
Deltamethrin	Pyrethroids	52918-63-5	181.1	152.1	20	252.9	171.9	8
TCNB	Organochlorines	17700-09-3	225.1	167.0	14	225.1	195.0	6
Pentachlorobenzene 13C6	Organochlorines	n/a	255.8	221.0	18	257.9	223.0	8
Fenclorphos	OPs	299-84-3	284.9	239.9	14	284.9	269.9	14
Methoprotryn	Triazines	841-06-5	212.1	170.0	12	256.1	212.1	12
Fenpropathrin	Pyrethroids	64257-84-7	265.1	172.0	12	265.1	210.1	10

2.2 Evaluation des performances des méthodes d'analyse

Les deux méthodes ont été validées selon les procédures internes en vigueur au laboratoire de l'EHESP (LERES) répondant aux exigences du Comité français d'accréditation (Cofrac). La norme utilisée au laboratoire pour l'évaluation des performances d'une méthode d'analyse est la norme française NF T 90-210 (Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, Mai 2009, (14)). A notre connaissance, il n'existe pas de normes équivalentes pour les matrices solides. Par ailleurs, à la date de publication de cette norme, il n'existait pas de travaux européens ou internationaux traitant du même sujet. Dans le domaine de

l'agro-alimentaire, on peut toutefois noter l'existence du projet de norme PR NF V03-110 (Analyse des produits agricoles et alimentaires – Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude, Novembre 2009, (15)) qui se propose de réviser la norme NF V03-110 (Analyse des produits agricoles et alimentaires - Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence - Cas de méthodes d'analyse quantitatives, Décembre 1998, (16)).

Dans le cadre de cette étude, il a été décidé d'adapter la norme NF T 90-210 (14) à la matrice poussière et d'utiliser la norme expérimentale XP T90-220 (Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes physico-chimiques, (17)) pour le calcul des incertitudes de mesure. Le protocole d'évaluation qui en découle est divisé en deux étapes :

- ✓ Evaluation des performances communes aux deux méthodes (lingette et aspirateur) à partir de gammes diluées (étude de la fonction d'étalonnage, des limites de quantification instrumentales, de l'exactitude et des incertitudes de mesure instrumentales) ;
- ✓ Evaluation de l'impact de la matrice pour chacune des deux méthodes (détermination des rendements et des incertitudes de mesure à partir du matériau de référence certifié SRM 2585).

La première étape concerne uniquement la partie instrumentale de la méthode (55 molécules), tandis que la deuxième couvre l'intégralité de la méthode (étapes de préparation incluses), mais est limitée aux substances quantifiables dans le SRM 2585.

L'Annexe 2 est consacrée au vocabulaire normatif.

2.2.1 Mise en œuvre

2.2.1.1 Essais préliminaires

La gamme d'étalonnage doit commencer à la limite de quantification de la méthode à valider. Il est donc nécessaire d'estimer la limite de quantification au préalable (LQ présumée) avant de procéder aux essais de validation. La limite de quantification est déterminée à partir du rapport signal sur bruit ($S/B = 10$) ou à partir du coefficient de variation (CV) obtenu sur 10 répétitions ($CV < 20\%$). Nous avons opté pour l'étude du CV.

Trois groupes de substances ont ainsi été constitués. Le premier groupe avec une limite de quantification de $10\ \mu\text{g/l}$ comprend les PCB et quelques pesticides chlorés dont l'heptachlore. Le deuxième groupe comprend une grande majorité des substances (38) pour une limite de quantification de $25\ \mu\text{g/l}$, tandis que le troisième groupe est constitué exclusivement de phtalates (5) avec une limite de quantification beaucoup plus élevée ($200\ \mu\text{g/l}$). Cela est dû essentiellement à leur présence dans les blancs d'analyse. Le Tableau 5 présente les limites de quantification instrumentales en $\mu\text{g/l}$, les limites de quantification de la méthode en ng/g pour une prise d'essai de $200\ \text{mg}$ et en ng/m^2 pour une surface échantillonnée de $0,1\ \text{m}^2$ de chacune des substances investiguées :

Tableau 5 : Limites de quantification (LQ) présumées de la méthode d'analyse

Substances	LQ (µg/l)	LQ (ng)	LQ (ng/g) ^(a)	LQ (ng/m ³) ^(b)	Substances	LQ (µg/l)	LQ (ng)	LQ (ng/g) ^(a)	LQ (ng/m ³) ^(b)
Dichlorvos	25,0	12,5	62,5	125,0	Trans-chlordane	10,0	5,0	25,0	50,0
DMP	25,0	12,5	62,5	125,0	Fluoranthène	25,0	12,5	62,5	125,0
Acénaphène	25,0	12,5	62,5	125,0	Cis-chlordane	10,0	5,0	25,0	50,0
DEP	200,0	100,0	500,0	1000,0	Alpha-endosulfan	25,0	12,5	62,5	125,0
Tributylphosphate	25,0	12,5	62,5	125,0	4,4'-DDE	10,0	5,0	25,0	50,0
Propoxur	25,0	12,5	62,5	125,0	Pyrène	25,0	12,5	62,5	125,0
Fluorène	25,0	12,5	62,5	125,0	Dieldrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Diazinon	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 77	10,0	5,0	25,0	50,0
Alpha-HCH	10,0	5,0	25,0	50,0	Endrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Atrazine	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 118	10,0	5,0	25,0	50,0
Galaxolide (HHCB)	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 153	10,0	5,0	25,0	50,0
Tonalide (AHTN)	25,0	12,5	62,5	125,0	BBP	25,0	12,5	62,5	125,0
Gamma-HCH	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 105	10,0	5,0	25,0	50,0
DIBP	200,0	100,0	500,0	1000,0	4,4'-DDT	25,0	12,5	62,5	125,0
Phénanthrène	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 138	10,0	5,0	25,0	50,0
Anthracène	25,0	12,5	62,5	125,0	DEHP	200,0	100,0	500,0	1000,0
PCB 31	10,0	5,0	25,0	50,0	PCB 126	10,0	5,0	25,0	50,0
PCB 28	10,0	5,0	25,0	50,0	Tétraméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
DBP	200,0	100,0	500,0	1000,0	PCB 180	10,0	5,0	25,0	50,0
Heptachlore	10,0	5,0	25,0	50,0	DiNP	200,0	100,0	500,0	1000,0
Parathion méthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Perméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Malathion	25,0	12,5	62,5	125,0	Cyfluthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
PCB 52	10,0	5,0	25,0	50,0	BDE 100	25,0	12,5	62,5	125,0
Chlorpyrifos éthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Cyperméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Métolachlore	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 119	25,0	12,5	62,5	125,0
DMEP	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 99	25,0	12,5	62,5	125,0
Aldrine	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 85	25,0	12,5	62,5	125,0
Parathion éthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Benzo[a]pyrène	25,0	12,5	62,5	125,0
Oxadiazon	25,0	12,5	62,5	125,0	Deltaméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
PCB 101	10,0	5,0	25,0	50,0					

^(a) pour une prise d'essai de 200 mg, ^(b) pour une surface échantillonnée de 0,1 m²

2.2.1.2 Etude de la fonction d'étalonnage

L'objectif est d'évaluer une fonction d'étalonnage dans un domaine d'étalonnage par un test d'adéquation ou une comparaison :

- ✓ soit en comparant l'erreur de modèle observée par rapport à l'erreur expérimentale observée ;
- ✓ soit en comparant les biais observés à des EMA (écart maximal acceptable).

L'étude de la fonction d'étalonnage requiert l'analyse d'au minimum 5 gammes d'étalonnage préparées dans des conditions de fidélité intermédiaire à partir d'un étalon de pureté définie avec au minimum 5 niveaux de concentration régulièrement répartis dans tout le domaine d'application en commençant par la limite de quantification. Elle est réalisée en fonction des grandeurs retrouvées, acquises à partir du signal obtenu pour chaque point de gamme, et de la fonction utilisée. Les grandeurs retrouvées sont calculées :

- ✓ soit avec chaque fonction d'étalonnage si l'étalonnage est réalisé avant chaque série analytique ;
- ✓ soit à partir d'une même fonction d'étalonnage fixée pour une période définie.

La fonction d'étalonnage peut suivre deux équations :

- ✓ $y = a_0 + a_1x$ dans le cas d'une fonction linéaire ;
- ✓ $y = a_0 + a_1x + a_2x^2$ dans le cas d'une fonction quadratique.

L'étude de l'étalonnage peut être réalisée selon deux approches possibles :

- ✓ cas n°1 : approche par vérification individuelle par rapport à un EMA définissant l'acceptation des écarts ;

- ✓ cas n°2 : approche statistique globale avec un test statistique d'adéquation lorsque le laboratoire souhaite évaluer la fonction d'étalonnage sans hypothèses préalables.

Dans le cadre de cette étude, le laboratoire a fait les choix suivants :

- ✓ 5 gammes d'étalonnage diluées ;
- ✓ 5 niveaux de concentration (10, 20, 50, 200 et 500 µg/L pour le groupe 1, 25, 50, 125, 500, et 1250 µg/L pour le groupe 2, et 200, 400, 1000, 4000 et 10000 µg/L pour le groupe 3) ;
- ✓ grandeurs retrouvées calculées à partir de chaque fonction d'étalonnage ;
- ✓ fonction quadratique ;
- ✓ étalonnage interne avec le traceur d'injection (TCNB)
- ✓ approche EMA (cas n°1) ;
- ✓ EMA fixé à 50 % pour le premier niveau de concentration (LQ) et 25 % pour les quatre autres niveaux.

Un calcul du biais, correspondant à l'écart entre la grandeur théorique et la grandeur retrouvée, est réalisé pour chaque gamme diluée et pour chaque niveau de concentration. L'étude d'étalonnage consiste ensuite à vérifier que tous les biais observés sur chaque niveau de concentration sont acceptables à partir de l'EMA défini par le laboratoire. La fonction d'étalonnage est considérée comme acceptable dans le domaine de travail si les 5 biais calculés sont inférieurs à l'EMA fixé pour chaque niveau de concentration. Dans le cas contraire, la fonction d'étalonnage ne peut pas être utilisée dans le domaine étudié.

2.2.1.3 Etude de la limite de quantification instrumentale présupposée

L'objectif est de vérifier que la limite de quantification présupposée est acceptable dans une matrice considérée (dans le cas présent, un solvant organique, le dichlorométhane) et dans les conditions d'application de la méthode.

Cette étude requiert l'analyse d'au moins 5 points de gamme à la limite de quantification présupposée préparés dans des conditions de fidélité intermédiaire. Chaque analyse est répétée au moins deux fois dans des conditions de répétabilité. Dans le cadre de cette étude, le laboratoire a fait les choix suivants :

- ✓ 5 analyses répétées deux fois ;
- ✓ EMA fixé à 50 %.

La grandeur moyenne et l'écart-type de fidélité intermédiaire sont calculés. L'exactitude de la LQ présupposée est ensuite vérifiée par rapport à l'EMA fixé par le laboratoire.

2.2.1.4 Etude de l'exactitude instrumentale

L'étude de l'exactitude permet d'évaluer la fidélité intermédiaire et le biais par rapport à des valeurs qui servent de référence. L'exactitude de la méthode est vérifiée sur des étalons selon un EMA fixé par le laboratoire.

Cette étude requiert la préparation d'au moins 3 points de gamme couvrant le domaine d'application de la méthode en termes de concentration. Chaque point de gamme est préparé et analysé cinq fois dans des conditions de fidélité intermédiaire. Chaque analyse est répétée deux fois dans des conditions de répétabilité. Dans le cadre de cette étude, le laboratoire a fait les choix suivants :

- ✓ 3 points de gamme (niveau 1, 3 et 5) ;
- ✓ 5 préparations indépendantes analysées deux fois ;
- ✓ EMA fixé à 50 % pour le niveau 1 et 30 % pour les niveaux 3 et 5.

A chaque étalon est attribuée une valeur de référence associée à l'incertitude-type ou à l'écart-type associé à la valeur de référence. Au préalable à l'évaluation de l'exactitude, l'écart normalisé (EN) est

calculé. Il faut vérifier que l'EN est ≤ 2 afin de s'assurer que le biais observé est jugé statistiquement négligeable. La grandeur moyenne et l'écart-type de fidélité intermédiaire sont calculés pour chacun des trois niveaux de concentration. L'exactitude de la méthode sur chaque niveau de concentration est ensuite vérifiée par rapport à l'EMA fixé par le laboratoire.

2.2.1.5 Détermination des incertitudes de mesure

La norme expérimentale XP T90-220 (17) décrit quatre approches possibles pour estimer l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse :

- ✓ l'approche GUM (démarche de décomposition mathématique des principales sources d'incertitude) lorsqu'il est possible de modéliser le processus de mesure ;
- ✓ l'utilisation des valeurs de reproductibilité intralaboratoires issues du suivi du contrôle interne ;
- ✓ l'utilisation des valeurs de reproductibilité intralaboratoires issues de plans d'expérience spécifiques ;
- ✓ l'utilisation des valeurs de reproductibilité interlaboratoires issues des essais interlaboratoires.

L'incertitude de mesure peut être estimée selon l'une au minimum des quatre approches décrites précédemment.

L'approche utilisée dans le cadre de cette étude est l'approche contrôle interne. Il s'agit d'analyser à chaque série d'analyse un témoin à une concentration donnée représentatif de la matrice, le matériau de référence SRM 2585 dans le cas présent. Cela revient à étudier la reproductibilité interne de la méthode. Le NIST a récemment produit ce matériau de référence afin de permettre l'évaluation et la validation de méthodes d'analyse de certains contaminants organiques dans les poussières domestiques et autres matrices similaires. Une concentration certifiée ou de référence a ainsi été attribuée pour 63 HAP, 43 congénères de PCB, 13 pesticides et 18 congénères de PBDE à partir des résultats obtenus selon plusieurs méthodes analytiques (de 2 à 6 selon les composés). Les concentrations varient approximativement entre 20 et 4500 ng/g pour les HAP, entre 2 et 40 ng/g pour les PCB, entre 4 et 300 ng/g pour les pesticides et entre 4 et 2500 ng/g pour les PBDE. Les incertitudes relatives associées à ces concentrations varient entre <1 % et 30 %, pour une majorité inférieure à 10 %. Il est à noter que ce matériau de référence est l'un des premiers à proposer, toutes matrices confondues, des valeurs certifiées ou de référence pour les PBDE. Le certificat d'analyse du SRM 2585 est fourni en Annexe 3.

20 mesures au minimum sont nécessaires. La moyenne, l'écart-type et le coefficient de variation de fidélité intermédiaire sont ensuite calculés. L'écart-type et le coefficient de variation de fidélité intermédiaire correspondent respectivement à l'incertitude-type composée absolue et l'incertitude-type composée relative. A partir de la valeur cible (la moyenne obtenue dans le cas présent) et de l'écart-type de reproductibilité interne (ET), les limites de surveillance LS (valeur cible ± 2 ET) et les limites de contrôle LC (valeur cible ± 3 ET) sont déterminées. L'incertitude ainsi calculée est exploitable directement au niveau de concentration du matériau de référence.

2.2.1.6 Détermination des rendements d'extraction

Le calcul des rendements d'extraction est réalisé à partir des 20 analyses du SRM 2585 utilisées pour l'estimation des incertitudes.

2.2.1.7 Résumé des différents essais

Le Tableau 6 résume les essais menés pour l'évaluation des performances des méthodes d'analyse.

Tableau 6 : Résumé des essais à mener pour l'évaluation des performances des méthodes d'analyse

Test	Echantillons	Conditions d'analyse	Essais
Etalonnage	5 étalons (5 niveaux de concentration)	5 essais dans des conditions de fidélité intermédiaire	25 (5x5)
LQ	1 étalon (niveau 1)	5 essais dans des conditions de fidélité intermédiaire, répétés 2 fois dans des conditions de répétabilité	10 (5x2)
Exactitude	3 étalons (niveaux 1, 3 et 5)	5 essais dans des conditions de fidélité intermédiaire, répétés 2 fois dans des conditions de répétabilité	30 (5x2x3)
Incertitude	20 témoins (SRM 2585)	Conditions de fidélité intermédiaire	20
Rendement	20 témoins (SRM 2585)	Conditions de fidélité intermédiaire	20

2.2.2 Résultats

2.2.2.1 Etude de la fonction d'étalonnage

La fonction d'étalonnage est conforme pour chacune des deux transitions de chaque substance investiguée à l'exception de la transition 139 > 113 du fluorène et de la transition 326 > 291 du PCB 118. Pour ces deux composés, cette transition sera uniquement exploitée pour valider l'identification et non la quantification.

Les résultats détaillés transition par transition sont présentés en Annexe 4.

2.2.2.2 Etude de la limite de quantification instrumentale présumée

L'exactitude de la limite de quantification présumée a été vérifiée pour toutes les transitions à l'exception des cas suivants :

- ✓ transition 256 > 221 du PCB 31 ;
- ✓ transition 263 > 228 de l'aldrine ;
- ✓ transition 373 > 337 du trans-chlordane ;
- ✓ transition 276 > 206 de la dieldrine ;
- ✓ transitions 263 > 191 et 263 > 193 de l'endrine ;
- ✓ transitions 238 > 104 et 238 > 132 du BBP ;
- ✓ transitions 235 > 165 et 237 > 165 du 4,4'-DDT ;
- ✓ transitions 149 > 121 et 167 > 149 du DEHP ;
- ✓ transition 293 > 167 du DiNP ;
- ✓ transition 566 > 404 du BDE 119.

Pour ces 14 transitions, le niveau de concentration supérieur a été testé et validé. Pour le PCB 31, l'aldrine, le trans-chlordane, la dieldrine, le DiNP et le BDE 119, les limites de quantification initiales respectives sont cependant validées puisqu'au moins une des deux transitions est conforme. Pour les 4 autres molécules concernées, c'est le deuxième niveau de concentration qui devient la nouvelle limite de quantification puisque les deux transitions sont impactées, soit 25 ng pour l'endrine, le BBP et le 4,4'-DDT, et 200 ng pour le DEHP. Les résultats détaillés transition par transition sont présentés en Annexe 4. Les limites de quantification finales sont présentées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Limites de quantification (LQ) finales de la méthode d'analyse

Substances	LQ (µg/l)	LQ (ng)	LQ (ng/g) ^(a)	LQ (ng/m ³) ^(b)	Substances	LQ (µg/l)	LQ (ng)	LQ (ng/g) ^(a)	LQ (ng/m ³) ^(b)
Dichlorvos	25,0	12,5	62,5	125,0	Trans-chlordane	10,0	5,0	25,0	50,0
DMP	25,0	12,5	62,5	125,0	Fluoranthène	25,0	12,5	62,5	125,0
Acénaphène	25,0	12,5	62,5	125,0	Cis-chlordane	10,0	5,0	25,0	50,0
DEP	200,0	100,0	500,0	1000,0	Alpha-endosulfan	25,0	12,5	62,5	125,0
Tributylphosphate	25,0	12,5	62,5	125,0	4,4'-DDE	10,0	5,0	25,0	50,0
Propoxur	25,0	12,5	62,5	125,0	Pyrène	25,0	12,5	62,5	125,0
Fluorène	25,0	12,5	62,5	125,0	Dieldrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Diazinon	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 77	10,0	5,0	25,0	50,0
Alpha-HCH	10,0	5,0	25,0	50,0	Endrine	50,0	25,0	125,0	250,0
Atrazine	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 118	10,0	5,0	25,0	50,0
Galaxolide (HHCB)	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 153	10,0	5,0	25,0	50,0
Tonalide (AHTN)	25,0	12,5	62,5	125,0	BBP	50,0	25,0	125,0	250,0
Gamma-HCH	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 105	10,0	5,0	25,0	50,0
DiBP	200,0	100,0	500,0	1000,0	4,4'-DDT	50,0	25,0	125,0	250,0
Phénanthrène	25,0	12,5	62,5	125,0	PCB 138	10,0	5,0	25,0	50,0
Anthracène	25,0	12,5	62,5	125,0	DEHP	400,0	200,0	1000,0	2000,0
PCB 31	10,0	5,0	25,0	50,0	PCB 126	10,0	5,0	25,0	50,0
PCB 28	10,0	5,0	25,0	50,0	Tétraméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
DBP	200,0	100,0	500,0	1000,0	PCB 180	10,0	5,0	25,0	50,0
Heptachlore	10,0	5,0	25,0	50,0	DiNP	200,0	100,0	500,0	1000,0
Parathion méthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Perméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Malathion	25,0	12,5	62,5	125,0	Cyfluthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
PCB 52	10,0	5,0	25,0	50,0	BDE 100	25,0	12,5	62,5	125,0
Chlorpyrifos éthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Cyperméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
Métolachlore	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 119	25,0	12,5	62,5	125,0
DMEP	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 99	25,0	12,5	62,5	125,0
Aldrine	25,0	12,5	62,5	125,0	BDE 85	25,0	12,5	62,5	125,0
Parathion éthyl	25,0	12,5	62,5	125,0	Benzo[a]pyrène	25,0	12,5	62,5	125,0
Oxadiazon	25,0	12,5	62,5	125,0	Deltaméthrine	25,0	12,5	62,5	125,0
PCB 101	10,0	5,0	25,0	50,0					

^(a) pour une prise d'essai de 200 mg, ^(b) pour une surface échantillonnée de 0,1 m²

Dans le tableau en Annexe 5, ces LQ sont mises en perspectives avec les concentrations rapportées dans la littérature (18) à fin 2009 en excluant les études à faible nombre d'observations ou faible nombre d'échantillons supérieurs aux limites de détection ou de quantification. Pour une majorité de substances, les LQ sont inférieures ou de l'ordre de grandeur des concentrations médianes observées. Pour quelques substances (PCBs ; PBDE ; α -HCH ; cyfluthrine ; tétraméthrine) les LQ sont plus de deux fois supérieures aux concentrations médianes observées dans certaines études. Il faut toutefois avoir à l'esprit que les concentrations médianes reportées sont parfois calculées sur un nombre restreint d'échantillons positifs. Il n'en demeure pas moins que l'approche multirésidus choisie du fait des objectifs du projet implique des compromis analytiques qui entraînent, pour certains composés, des performances moindres que des méthodes dédiées à ces composés.

2.2.2.3 Etude de l'exactitude instrumentale

L'exactitude de la méthode a ensuite été vérifiée avec succès sur les niveaux de concentration 3 et 5. Les résultats détaillés transition par transition sont également présentés en Annexe 4.

2.2.2.4 Détermination des incertitudes de mesure

Le Tableau 8 et le Tableau 9 résument les résultats obtenus pour les deux méthodes (aspirateur et lingette respectivement) : moyennes, écarts-type, coefficients de variation (CV), limites inférieure et supérieure de surveillance (LSI et LSS), et limites inférieure et supérieure de contrôle (LCI et LCS). Il est rappelé que l'écart-type et le coefficient de variation correspondent respectivement à

l'incertitude-type composée absolue et l'incertitude-type composée relative selon l'approche contrôle interne.

Tableau 8 : Résultats associés à l'estimation de l'incertitude de mesure de la méthode aspirateur

	n	Moyenne (ng/g)	Ecart-type (ng/g)	CV (%)	LCI (ng/g)	LSI (ng/g)	LSS (ng/g)	LCS (ng/g)
DMP	18	2558,5	426,4	16,7	1279,3	1705,7	3411,3	3837,7
DEP	19	8648,0	876,7	10,1	6018,1	6894,7	10401,3	11278,0
Tributylphosphate	19	302,5	32,9	10,9	203,9	236,8	368,3	401,1
Diazinon	20	382,3	53,3	13,9	222,3	275,6	488,9	542,2
Galaxolide	20	1493,1	174,8	11,7	968,7	1143,5	1842,8	2017,6
Tonalide	20	1761,8	209,1	11,9	1134,5	1343,6	2180,0	2389,1
DiBP	19	6732,0	525,4	7,8	5155,8	5681,2	7782,9	8308,3
Phenanthrene	20	1796,1	282,0	15,7	950,0	1232,0	2360,2	2642,2
Anthracene	14	172,6	20,6	11,9	110,9	131,5	213,7	234,3
Heptachlore	20	105,5	20,5	19,4	44,0	64,5	146,4	166,9
DBP	20	34134,0	2576,5	7,5	26404,7	28981,1	39286,9	41863,4
PCB52	14	19,4	2,8	14,3	11,1	13,9	25,0	27,8
Chlorpyrifos-ethyl	20	237,4	57,8	24,4	63,9	121,8	353,1	410,9
PCB101	20	31,7	4,5	14,3	18,1	22,6	40,7	45,2
Fluoranthene	20	4434,6	542,0	12,2	2808,6	3350,6	5518,6	6060,6
Trans-chlordane	20	325,6	69,9	21,5	115,8	185,7	465,4	535,4
Cis-chlordane	20	170,8	32,3	18,9	74,0	106,2	235,3	267,6
4,4'-DDE	20	191,8	29,8	15,6	102,3	132,1	251,5	281,3
Pyrene	20	3450,7	447,7	13,0	2107,4	2555,2	4346,2	4793,9
Dieldrin	20	87,2	15,8	18,1	39,8	55,6	118,7	134,5
PCB118	20	27,3	4,2	15,3	14,7	18,9	35,7	39,9
PCB153	20	28,7	3,9	13,5	17,1	21,0	36,5	40,4
BBP	20	104660,0	14673,0	14,0	60641,0	75314,0	134006,1	148679,1
4,4'-DDT	20	119,5	22,8	19,1	51,1	73,9	165,2	188,0
PCB138	20	29,9	4,2	14,1	17,2	21,4	38,3	42,6
DEHP	20	556329,6	47699,4	8,6	413231,3	460930,8	651728,5	699427,9
Tetramethrine	20	360,2	46,7	13,0	220,2	266,9	453,5	500,2
PCB180	20	18,9	2,5	13,0	11,5	14,0	23,9	26,4
Permethryn	20	5059,7	510,3	10,1	3528,9	4039,1	6080,2	6590,5
DiNP	20	186515,2	15680,2	8,4	139474,7	155154,8	217875,5	233555,7
Cyfluthryn	20	3772,2	416,6	11,0	2522,3	2939,0	4605,5	5022,1
BDE100	20	138,8	24,9	17,9	64,1	89,0	188,6	213,5
Cypermethryn	20	4105,9	431,4	10,5	2811,6	3243,0	4968,8	5400,2
BDE99	20	811,6	94,0	11,6	529,6	623,6	999,6	1093,6
BDE85	20	44,4	4,1	9,2	32,1	36,2	52,6	56,7
Benzo(a)pyrene	20	902,5	78,2	8,7	667,8	746,1	1059,0	1137,2

Tableau 9 : Résultats associés à l'estimation de l'incertitude de mesure de la méthode lingette

	n	Moyenne (ng/g)	Ecart-type (ng/g)	CV (%)	LCI (ng/g)	LSI (ng/g)	LSS (ng/g)	LCS (ng/g)
DMP	11	2401,5	468,1	19,5	997,3	1465,4	3337,6	3805,7
DEP	12	7791,3	1444,7	18,5	3457,1	4901,8	10680,8	12125,5
Tributylphosphate	12	257,5	48,0	18,7	113,4	161,5	353,6	401,6
Diazinon	12	359,3	68,2	19,0	154,7	222,9	495,7	563,9
Galaxolide	12	1407,6	232,6	16,5	709,7	942,4	1872,9	2105,5
Tonalide	12	1760,4	333,6	18,9	759,7	1093,2	2427,5	2761,0
DiBP	12	5459,4	1227,7	22,5	1776,4	3004,1	7914,8	9142,5
Phenanthrene	12	1530,3	277,7	18,1	697,2	974,9	2085,7	2363,4
Anthracene	12	191,3	47,3	24,7	49,3	96,6	285,9	333,3
Heptachlore	12	86,0	15,9	18,5	38,2	54,1	117,9	133,8
DBP	12	24670,6	4599,7	18,6	10871,4	15471,1	33870,0	38469,8
PCB52	12	20,7	2,9	13,9	12,1	15,0	26,5	29,3
Chlorpyrifos-ethyl	12	303,9	80,0	26,3	64,0	144,0	463,9	543,9
PCB101	12	33,5	6,4	19,2	14,2	20,6	46,4	52,9
Fluoranthene	12	3437,5	632,9	18,4	1538,8	2171,7	4703,3	5336,2
Trans-chlordane	12	308,3	58,9	19,1	131,7	190,6	426,1	484,9
Cis-chlordane	12	153,1	32,0	20,9	57,1	89,1	217,2	249,2
4,4'-DDE	12	168,5	33,9	20,1	66,7	100,6	236,3	270,2
Pyrene	12	2705,3	541,7	20,0	1080,1	1621,9	3788,7	4330,4
Dieldrin	12	110,2	22,5	20,5	42,5	65,1	155,2	177,8
PCB153	12	25,1	4,4	17,6	11,9	16,3	33,9	38,3
PCB138	12	32,0	4,2	13,2	19,3	23,6	40,5	44,7
Tetramethrine	12	388,5	103,2	26,6	79,1	182,2	594,9	698,0
Permethryn	12	4109,0	802,7	19,5	1700,9	2503,6	5714,5	6517,2
Cyfluthryn	12	3423,2	599,9	17,5	1623,6	2223,5	4623,0	5222,8
BDE100	12	123,8	27,9	22,6	39,9	67,9	179,7	207,6
Cypermethryn	12	3901,0	906,1	23,2	1182,7	2088,8	5713,2	6619,3
BDE99	12	701,5	180,6	25,7	159,8	340,3	1062,6	1243,2
Benzo(a)pyrene	11	1286,2	387,7	30,1	123,0	510,8	2061,6	2449,3

2.2.2.5 Détermination des rendements d'extraction

Les résultats précédents ont permis la détermination des rendements d'extraction présentés dans le Tableau 10 et le Tableau 11 respectivement pour les méthodes aspirateur et lingette.

Tableau 10 : Rendements d'extraction de la méthode aspirateur

	Moyenne (ng/g)	SRM 2585 (ng/g)	Rendement (%)
Galaxolide	1493,1	1460 ^(c)	102
Tonalide	1761,8	1650 ^(c)	107
Phenanthrene	1796,1	1920 ^(a)	94
Anthracene	172,6	96 ^(a)	180
Heptachlore	105,5	166 ^(b)	64
PCB52	19,4	21,8 ^(a)	89
PCB101	31,7	29,8 ^(a)	106
Fluoranthene	4434,6	4380 ^(a)	101
Trans-chlordane	325,6	277 ^(b)	118
Cis-chlordane	170,8	174 ^(b)	98
4,4'-DDE	191,8	261 ^(a)	73
Pyrene	3450,7	3290 ^(a)	105
Dieldrin	87,2	88 ^(b)	99
PCB118	27,3	26,3 ^(a)	104
PCB153	28,7	40,2 ^(a)	71
4,4'-DDT	119,5	111 ^(a)	108
PCB138	29,9	27,6 ^(a)	108
PCB180	18,9	18,4 ^(a)	103
BDE100	138,8	145 ^(a)	96
BDE99	811,6	892 ^(a)	91
BDE85	44,4	43,8 ^(a)	101
Benzo(a)pyrene	902,5	1140 ^(a)	79

^(a) Concentrations certifiées, ^(b) Concentrations de référence, ^(c) (19)

Tableau 11 : Rendements d'extraction de la méthode lingette

	Moyenne (ng/g)	SRM 2585 (ng/g)	Rendement (%)
Galaxolide	1407,6	1460 ^(c)	96
Tonalide	1760,4	1650 ^(c)	107
Phenanthrene	1530,3	1920 ^(a)	80
Anthracene	191,3	96 ^(a)	199
Heptachlore	86,0	166 ^(b)	52
PCB52	20,7	21,8 ^(a)	95
PCB101	33,5	29,8 ^(a)	113
Fluoranthene	3437,5	4380 ^(a)	78
Trans-chlordane	308,3	277 ^(b)	111
Cis-chlordane	153,1	174 ^(b)	88
4,4'-DDE	168,5	261 ^(a)	65
Pyrene	2705,3	3290 ^(a)	82
Dieldrin	110,2	88 ^(b)	125
PCB153	25,1	40,2 ^(a)	62
PCB138	32,0	27,6 ^(a)	116
BDE100	123,8	145 ^(a)	85
BDE99	701,5	892 ^(a)	79
Benzo(a)pyrene	1286,2	1140 ^(a)	113

^(a) Concentrations certifiées, ^(b) Concentrations de référence, ^(c) (19)

En ce qui concerne la méthode aspirateur, les rendements obtenus varient entre 71 et 118 % pour la grande majorité des substances. Seuls l'anthracène (180 %) et l'heptachlore (64 %) sortent de cette gamme. Pour l'heptachlore, la concentration fournie par le NIST est une concentration de référence associée à une incertitude plus importante que pour une concentration certifiée (166 ng/g ± 34, soit une incertitude relative de 20,5 %). Dans ces conditions, le rendement est considéré acceptable. Pour l'anthracène, c'est bien une concentration certifiée que le NIST met à disposition. Il est probable qu'une autre substance non recherchée mais présente dans le SRM 2585 sorte avec le même temps

de rétention et réponde aux mêmes transitions que l'antracène, ce qui pourrait expliquer un tel rendement. La quantification de l'antracène n'est donc pas possible.

Le constat est identique pour la méthode lingette avec des rendements compris entre 62 et 125 % pour toutes les substances à l'exception de l'antracène (199 %) et de l'heptachlore (52 %). Si à l'avenir de grandes séries de poussières par lingette étaient à analyser, des essais d'optimisation seraient menés pour améliorer les rendements.

3 Etude de la conservation des échantillons

L'objectif est d'évaluer l'influence des conditions de stockage, de prétraitement et de conservation des échantillons de poussières collectés par aspirateur ménager et par lingette. Cette travaux visent notamment à étudier la faisabilité d'analyser les échantillons collectés en 2008 et 2009 lors de la campagne « Plomb-Habitat ».

3.1 Contexte de l'étude de la conservation des échantillons

La campagne « Plomb-Habitat » a été menée en 2008-2009 sur un échantillon de 484 logements. Les prélèvements dédiés à l'analyse des COSV ont été réalisés par un réseau d'opérateurs coordonné par le CSTB. Deux types de prélèvements de poussières ont été effectués lors de cette campagne : par lingette et par aspirateur ménager. Les prélèvements réalisés par lingette ont été reçus dans la semaine du prélèvement au laboratoire de l'EHESP, où ils ont été stockés à -18°C dès leur arrivée.

Les poussières d'aspirateur ont été collectées soit :

- ✓ au sein d'un aspirateur sans sac, auquel cas elles ont été conditionnées dans un sachet zippé ;
- ✓ dans un aspirateur avec sac, auquel cas elles ont été conditionnées dans ce sac aspirateur lui-même placé dans un sachet zippé ou un sac opaque de type « sac poubelle ».

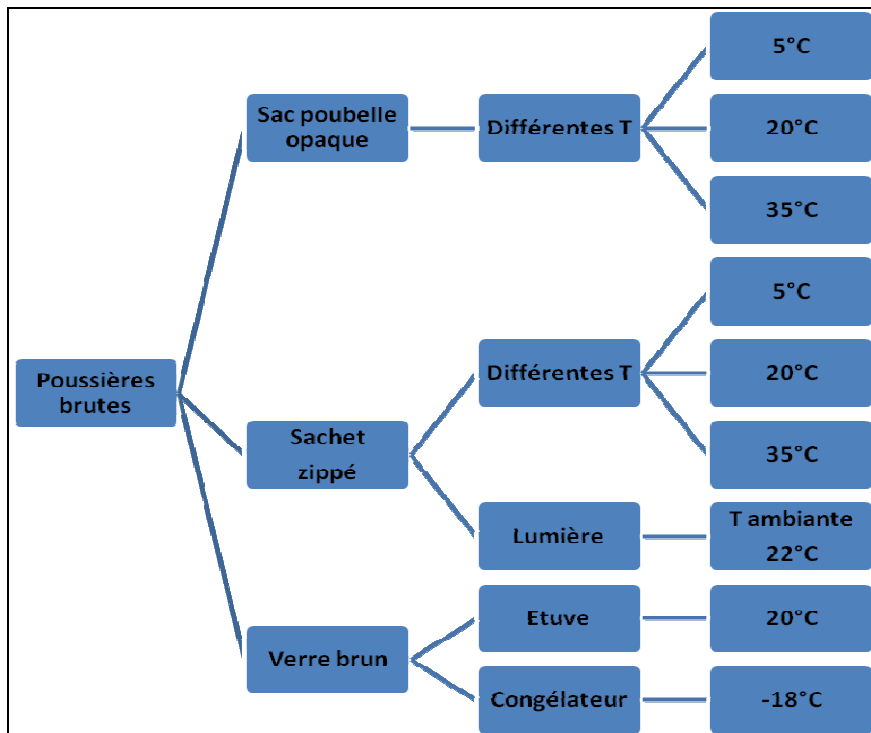
Les échantillons de poussière d'aspirateur ainsi constitués ont pu séjourner chez les enquêteurs sur une période maximale de trois mois avant leur expédition au laboratoire. A leur arrivée, les échantillons ont été stockés à l'intérieur d'une chambre froide (5°C) sur une durée maximale de 6 mois avant d'être tamisés et stockés au congélateur (-18°C) où ils séjournent depuis.

Les différentes conditions de conservation des échantillons de poussières collectées via les sacs d'aspirateur dans le cadre de la campagne Plomb-Habitat ont été reproduites. En l'absence de données précises sur la température de conservation des échantillons lors de leur période de stockage chez les différents enquêteurs, trois températures de conservation (5°C, 20°C et 35°C) ont été retenues pour les essais de manière à évaluer l'influence de ce paramètre, sur la conservation en sac poubelle d'une part, et en sachet zippé d'autre part. Pour leur conservation à 5°C, les échantillons ont été placés en chambre froide contrôlée en température. Pour les essais à 20°C et 35°C, ils ont été placés dans une étuve. L'influence de la lumière sur la conservation des échantillons a également été étudiée en réalisant un essai sur des sachets zippés exposés à la lumière du jour. Enfin, afin de déterminer une éventuelle contamination (phtalates) par le conditionnement, un essai a été réalisé sur un échantillon conditionné dans un flacon de verre brun placé dans une étuve à 20°C.

Par ailleurs, des essais ont été réalisés sur un échantillon de poussières conditionné dans un flacon de verre brun et placé au congélateur (-18°C). Cet essai a permis de tester la conservation des échantillons de la campagne de prélèvement qui sont actuellement stockés au congélateur.

La Figure 7 résume les différents essais réalisés afin de tester la conservation des poussières échantillonnées par aspirateur ménager.

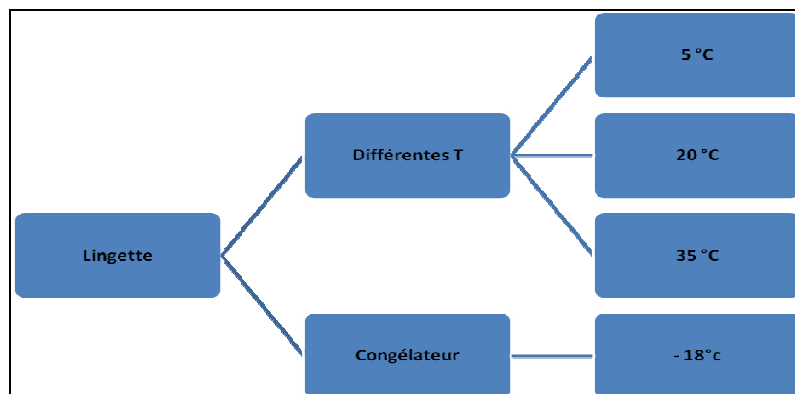
Figure 7 : Tests de conservation effectués sur les poussières brutes



Lors de la campagne de prélèvement, les lingettes imprégnées d'eau ont été conditionnées immédiatement après échantillonnage dans des flacons en verre ambré. Les échantillons de poussières collectés sur lingette ont séjourné chez les enquêteurs pendant une période maximale de 15 jours. A leur arrivée au laboratoire, ils ont été stockés directement au congélateur à -18°C. Comme pour les sacs d'aspirateur, en l'absence de données précises sur la température de conservation des échantillons de poussières collectées par lingette chez les différents enquêteurs, trois températures de conservation (5°C, 20°C et 35°C) ont été retenues pour les essais. De la même manière que pour les poussières brutes, des essais ont été réalisés sur des lingettes stockées au congélateur (-18°C).

La Figure 8 illustre les différents essais réalisés afin de tester la conservation des poussières échantillonnées par les lingettes.

Figure 8 : Tests de conservation effectués sur les lingettes



3.2 Préparation et test de l'homogénéité de l'échantillon composite

3.2.1 Préparation de l'échantillon composite

L'objectif était de préparer un échantillon homogène de poussières à partir duquel ont été réalisés tous les essais de conservation. Le matériau de référence SRM 2585 ne peut être utilisé seul puisque les poussières à l'origine de sa composition ont été stérilisés par irradiation au rayon gamma avant toute manipulation, et ce afin d'éliminer l'activité microbiologique. La solution retenue a consisté à mélanger le SRM 2585 à un ou plusieurs échantillons de poussières issus de la campagne Plomb-Habitat.

L'échantillon de poussières composite a été préparé à partir :

- ✓ du matériau de référence SRM 2585 (40,8 g) ;
- ✓ et de deux échantillons de poussières réels tamisés à 100 µm (4,5 g et 16,5 g).

3.2.2 Caractérisation et test de l'homogénéité de l'échantillon composite

Avant de réaliser les essais de conservation sur l'échantillon composite, l'homogénéité de sa composition a été testée (Annexe 9 : Rapport Ensaï junior Consultant, Comparaison de l'homogénéité de deux poussières, Rennes, Mai 2010). Pour ce faire, le matériau de référence SRM 2585, certifié homogène, ainsi que l'échantillon composite ont été analysés 15 fois chacun suivant la méthode aspirateur dans des conditions de répétabilité. L'homogénéité des distributions des concentrations dans l'échantillon composite a ensuite été comparée à celle du matériau de référence SRM 2585 par un test (Ansari-Bradley et Mood-scale, au risque alpha 5 % et à une puissance de 80 %) sur les Coefficients de Variation (CV). Pour rappel, les CV de la méthode analytique ont été obtenus dans des conditions de fidélité intermédiaire et non dans des conditions de répétabilité. C'est pourquoi ils n'ont pas été utilisés pour ce test. Pour chacune des substances présentes dans le SRM, la distribution des concentrations dans l'échantillon composite a un CV non différent ou inférieur à celui du SRM 2585.

3.3 Tests de conservation des échantillons de poussières

3.3.1 Mise en œuvre

3.3.1.1 Test de conservation sur les poussières échantillonnées au moyen de l'aspirateur ménager

Pour chaque essai, trois sous-échantillons (200 mg) ont été prélevés dans l'échantillon composite afin de tester sa conservation.

Le Tableau 12 et le Tableau 13 indiquent la fréquence des essais ayant été définis pour évaluer la durée de conservation des échantillons aux différentes températures. Pour chaque essai, trois échantillons ont été préparés et analysés.

Tableau 12 : Durées de conservation testées pour les poussières conservées à 5°C, 20°C et 35°C

	t0	7 jours	15 jours	1 mois	2-3 mois	6 mois
5°C	3	3	3	3	3	3
20°C	3	3	3	3	3	0
35°C		3	3	3	3	0

Tableau 13 : Durées de conservation testées pour les poussières conservées à -18°C

	t0	1 mois	3 mois	6 mois	12 mois	24 mois	36 mois
-18°C	3	3	3	3	3	3	3

3.3.1.2 Test de conservation sur les poussières échantillonnées au moyen d'une lingette

Pour ce test de conservation, une prise d'essai de l'échantillon composite (200 mg) a été déposée sur une lingette dépliée. La lingette a ensuite été pliée et conditionnée selon le protocole de prélèvement dans un flacon en verre brun.

Le Tableau 14 et le Tableau 15 indiquent la fréquence des essais définis pour évaluer la durée de conservation des échantillons aux différentes températures. Pour chaque essai, trois lingettes ont été préparées et analysées.

Tableau 14 : Durées de conservation testées pour les lingettes conservées à 5°C, 20°C et 35°C

	t0	1 jour	3 jours	7 jours	15 jours
5°C	3	3	3	3	3
20°C		3	3	3	3
35°C		3	3	3	3

Tableau 15 : Durées de conservation testées pour les lingettes conservées à -18°C

	t0	1 mois	3 mois	6 mois	12 mois	24 mois	36 mois
-18°C	3	3	3	3	3	3	3

3.3.2 Contrôle qualité

Afin de s'assurer du bon déroulement des séries d'analyse, un blanc laboratoire et un extrait du SRM 2585 (200mg) sont analysés tous les 9 échantillons. Pour les blancs laboratoire, la procédure dépend de la méthode de prélèvement employée. Il s'agit d'extraire 2800 mg de célite pour la méthode aspirateur, et une lingette neuve pour la méthode lingette, selon les protocoles décrits en 2.1.2.2. Le SRM 2585 est également traité différemment selon la méthode employée. Il est assimilé à un échantillon réel avec la méthode aspirateur tandis qu'une manipulation supplémentaire est nécessaire avec la méthode lingette. 200 mg du SRM 2585 sont ainsi déposés sur une lingette neuve dépliée avant que celle-ci ne soit pliée, roulée puis insérée dans un tube en verre. L'analyse se déroule ensuite comme décrit en 2.1.2.2.

Par ailleurs, un blanc dit « d'injection » est injecté à chaque série d'analyse. Il s'agit du solvant d'injection, le dichlorométhane, enrichi des traceurs d'extraction et d'injection.

Enfin, dans le cadre d'une campagne de prélèvement, il est possible d'obtenir un blanc terrain avec la méthode lingette (lingette neuve dépliée sur le terrain puis conditionnée immédiatement selon le protocole de prélèvement dans un flacon en verre brun). Ce n'est malheureusement pas le cas avec la méthode aspirateur. L'idéal serait de disposer d'un échantillon de poussières de référence exempt de nos composés d'intérêt, qui serait aspiré à l'aide de l'aspirateur du logement visité puis collecté pour analyse à l'intérieur du sac de l'aspirateur afin de mettre en évidence une éventuelle contamination de l'échantillon par l'aspirateur ou le sac de l'aspirateur. Un tel échantillon de poussières de référence ne semble pas exister aujourd'hui. A notre connaissance, la littérature scientifique ne traite pas de ce point.

La procédure adoptée dans le cadre de cette étude pour valider un résultat est la suivante :

- ✓ Etablir les courbes d'étalonnage à partir des standards dilués dans le solvant d'injection et vérifier que les coefficients de détermination sont supérieurs à 0,995 ;
- ✓ Contrôler les blancs d'injection et laboratoire : aucune molécule quantifiée dans les blancs ne doit avoir une concentration supérieure à 20 % de la concentration retrouvée dans les échantillons. Si le cas se présente, le résultat est alors invalidé pour la molécule et l'échantillon concernés ;

- ✓ Contrôler la quantification du matériau de référence certifié : les concentrations obtenues doivent être comprises entre la limite inférieure et la limite supérieure de contrôle (LCI et LCS) des cartes de contrôle.

3.3.3 Critères de décision de la conservation ou non des échantillons

Les écarts observés dans ces expérimentations par rapport à la concentration initiale avant conservation sont attribuables à deux facteurs : l'incertitude associée à la méthode de mesure, une perte effective de matière due aux conditions de stockage ou encore à une combinaison des deux. Pour déterminer à partir de quelle condition, l'impact du mode de conservation devient prépondérant par rapport à l'incertitude de mesure, il est nécessaire d'établir une règle de décision. Cette règle de décision découle de la norme NF X 43-267 (Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant, (20)), et en particulier de son annexe B normative (Guide pour la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des polluants gazeux dans les atmosphères des lieux de travail). Elle précise en son paragraphe B.1.6 (Essais de conservation) que la perte éventuelle après conservation doit être appréciée en tenant compte de l'incertitude de la mesure. Une perte implique que l'écart entre la valeur de dopage et celle retrouvée après conservation doit être statistiquement représentatif et supérieur à celui qu'il est possible d'attendre en prenant en compte l'intervalle de confiance de la mesure. Il est possible de se donner comme règle qu'un écart supérieur à trois fois l'écart-type de la mesure est significatif. Il est donc difficile de donner *a priori* un écart "admissible". L'expérimentateur doit juger si l'erreur systématique introduite par une perte éventuelle est tolérable ou non, compte tenu de l'incertitude souhaitée pour l'analyse. On propose donc de conclure à la non conservation lorsque les concentrations après conservation sont supérieures ou inférieures de 3 écarts-types (ET) de mesure (cases en rouge dans les tableaux de résultats présentés en annexe) à celles avant conservation.

Le calcul de l'écart-type de mesure provient du calcul d'incertitude du référentiel XP T 90-220 (17) et en particulier du paragraphe 5.3 (Partie II : approche contrôle interne). Considérant que l'écart en concentration entre le SRM 2585 et l'échantillon composite est inférieur à un facteur 2 pour toutes les molécules, les incertitudes instrumentales sont proches (incertitude instrumentale déterminée pour 3 niveaux de concentration pour chaque molécule et sur au moins deux transitions MRM). L'impact sur l'incertitude type est donc négligeable. L'écart de concentration n'étant donc pas un frein, on propose donc d'utiliser 20 mesures indépendantes du SRM 2585 (concentration certifiée pour certaines molécules) pour construire les écarts-types (Annexe 6).

Concernant la méthode aspirateur, un extrait du SRM 2585 a été injecté systématiquement dans chaque séquence d'analyse (extraction dans les mêmes conditions que l'échantillon composite). Il a été analysé directement et dilué au 20^{ème} comme les échantillons pour intégrer les concentrations dans nos gammes de travail validées. Nous disposons de 20 données sur 16 jours différents. Pour les molécules non quantifiables dans le SRM 2585 mais quantifiables dans notre échantillon composite (alpha-HCH, gamma-HCH et aldrin), et après constatation que nos échantillons initiaux ou T0, préparés à des moments différents, ne sont pas différents, nous avons utilisé l'incertitude de mesure. Celle-ci a été calculée à partir des résultats obtenus sur les différents T0 (même concentration que l'échantillon composite mais moins de données disponibles : 6 séquences d'analyse et 3 réplicats par séquence, soit n=18 valeurs). Ces données sont moins représentatives de la fidélité intermédiaire, car provenant uniquement de 6 jours différents (on s'éloigne des 20 valeurs indépendantes nécessaires à la mise en place du contrôle interne) et sont pris par défaut pour interpréter les tests de conservation de ces 3 molécules. Une autre possibilité aurait été de ne pas interpréter les tests de conservation pour ces 3 molécules. Par ailleurs, la moyenne de ces 18 valeurs de T0 a été utilisée pour chaque essai comme la concentration initiale (T0). Le T0 utilisé dans ces essais est donc une moyenne des T0.

Concernant la méthode lingette, l'extrait de SRM 2585 a également été injecté dans chaque séquence d'analyse. Les essais étant moins nombreux que pour la méthode aspirateur, nous ne disposons que de 12 données sur autant de jours différents. Pour les molécules non quantifiables dans le SRM 2585 mais quantifiables dans notre échantillon composite (alpha-HCH, gamma-HCH, aldrin et PCB 118), une incertitude type relative de 20% a été fixée. Une autre possibilité était de ne pas interpréter les tests de conservation pour ces 4 molécules.

3.3.4 Résultats

3.3.4.1 Conservation des poussières brutes

Les résultats des différents essais de conservation sur les poussières brutes sont présentés en Annexe 7. Pour chaque essai, la concentration de chaque composé est indiquée pour chaque durée, ainsi que la différence par rapport à la concentration à T0. Les composés présentant un écart de concentration supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0 sont identifiés par des cases en rouge dans les différents tableaux. Ces résultats sont ici présentés de manière plus synthétique, dans les tableaux suivants.

Les écarts observés entre les concentrations à T0 et celles aux différentes durées des tests de conservation varient de manière différente selon les composés et selon les conditions de température des essais. Les tableaux en Annexe 7 montrent que ces écarts, relatifs à une éventuelle diminution de concentration des composés, varient entre 0 et -72% pour les essais réalisés sur les poussières brutes. De manière générale ces écarts augmentent avec la durée des essais. En outre, les écarts les plus forts sont observés pour les essais à 35°C. Des écarts positifs (jusque 70%) ont aussi été observés, en lien avec une éventuelle contamination. Il est difficile de donner une explication plus détaillée sur ces observations car ces résultats bruts ne tiennent pas compte de l'incertitude liée à l'analyse.

Echantillon composite conservé dans un flacon brun à -18°C :

Le test de conservation des poussières brutes à -18°C montre, après une période de 6 mois de conservation, une très bonne conservation des composés, les concentrations des composés sont comprises dans l'intervalle $T0 \pm 3ET$ fixé comme critère de conservation.

Echantillon composite conservé dans les sacs poubelles à 5, 20 et 35°C

Le Tableau 16 donne une synthèse des résultats pour les tests de conservation de l'échantillon composite dans les sacs poubelles. N correspond au nombre de composés qui présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0 lors de l'essai. Les composés présentant un tel écart sont listés dans le tableau ci-après.

Tableau 16 : Synthèse des essais de conservation de l'échantillon composite dans les sacs poubelle

Température	Durées de conservation testées				
	7 jours	15 jours	1 mois	2-3 mois	6 mois
5°C	N = 0	N = 0	N = 0	N = 2 α-HCH aldrine	N = 2 α-HCH, aldrine
20°C	N = 0	N = 0	N = 1 α-HCH	N = 4 α-HCH,	

				fluoranthène, pyrène, tetraméthrine
35°C	N = 1 α-HCH	N = 1 α-HCH	N = 4 α-HCH, diazinon, γ-HCH, DiBP	N = 16 α-HCH, diazinon, γ-HCH, DiBP, DEP, DBP, PCB52, aldrine, fluoranthène, 4,4'-DDE, pyrène, PCB118, PCB153, PCB138, tetraméthrine, PCB180

Les essais sur l'échantillon composite conservé dans les sacs poubelle à 5°C indiquent une bonne conservation des composés jusqu'à 6 mois. Seuls deux composés : l'α-HCH et l'aldrine présentent (à partir de 3 mois) un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0.

A 20°C, les essais indiquent une bonne conservation à l'exception des composés suivants : l'α-HCH (à partir de 1 mois), le fluoranthène, le pyrène et la tétraméthrine (à partir de 2 mois) présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0.

A 35 °C, les essais indiquent une bonne conservation à l'exception des composés suivants : l' α -HCH (à partir de 7 jours), le diazinon, le γ-HCH et le DiBP (à partir de 1 mois), le DEP, le DBP, le PCB52, l'aldrine, le fluoranthène, le 4,4'-DDE, le pyrène, le PCB118, le PCB153, le PCB180, le PCB138 et la tétraméthrine (à 2 mois) présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0.

Echantillon composite conservé dans les sachets zippés à 5, 20 et 35°C

Le Tableau 17 donne une synthèse des résultats pour les tests de conservation de l'échantillon composite dans les sachets zippés.

Tableau 17: Synthèse des essais de conservation de l'échantillon composite dans les sachets zippés

Temp	Durées de conservation testées				
	7 jours	15 jours	1 mois	2-3 mois	6 mois
5°C	N = 0	N = 0	N = 0	N = 2 α -HCH, aldrine	N = 10 α -HCH, aldrine, DEP, diazinon, , galaxolide, g-HCH, phénanthrène, DBP, fluoranthène, pyrène

Temp	Durées de conservation testées				
	7 jours	15 jours	1 mois	2-3 mois	6 mois
20°C	N =	N = 1 4,4'-DDT	N = 0	N = 2 4,4'-DDT, α -HCH	
35°C	N = 1 α-HCH	N = 2 α-HCH, aldrine	N = 17 α -HCH, aldrine, diazinon, galaxolide, γ -HCH, DiBP,DBP, 4,4'- DDE, fluoranthène pyrène phenanthrène, heptachlore, tonalide, PCB52, PCB101, PCB118, PCB153	N = 10 α -HCH, aldrine, diazinon, galaxolide, γ -HCH, DiBP, DBP, 4,4'- DDE,fluoranthène, pyrène	

Les essais sur l'échantillon composite conservé dans les sachets zippés à 5°C indiquent une bonne conservation à l'exception des composés suivants : l'α -HCH et l'aldrine (à partir de 3 mois), le DEP, diazinon, galaxolide, γ-HCH, phénanthrène, DBP, fluoranthène et le pyrène (à partir de 6 mois) présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0.

A 20°C, les essais indiquent une bonne conservation à l'exception de l'α -HCH (à 2 mois il présente un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à To. Pour le 4,4'-DDT, le résultat à 15 jours (concentration supérieure à T0 + 3 ET) n'est pas confirmé à 1 mois et ne permet donc pas d'interpréter, selon notre règle de décision, la conservation de l'échantillon.

A 35°C, les essais indiquent une bonne conservation à l'exception des composés suivants : l'α -HCH (à partir de 7 jours), l'aldrine (à partir de 15 jours), le diazinon, le galaxolide, le γ-HCH, le tonalide, le DiBP, phénanthrène, heptachlore, DBP, PCB52, PCB101, fluoranthène, 4,4'-DDE, pyrène, PCB118, PCB153 (à 1 mois), présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à To. Pour le tonalide, le phénanthrène, l'heptachlore, le PCB52, le PCB101, le PCB118 et le PCB 153, le résultat à 1 mois n'est pas confirmé lors des analyses à 2 mois.

Echantillon composite conservé dans un flacon brun à 20°C :

Les essais sur l'échantillon composite conservé dans un flacon brun à une température de 20°C indiquent une bonne conservation des composés, seuls le fluoranthène, le pyrène, le PCB138 et la tetraméthrine (à deux mois) présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0. Ce résultat est relativement similaire avec le résultat des essais réalisés sur le l'échantillon composite conservé dans un sac poubelle à 20°C.

En ce qui concerne les résultats des essais pour l'heptachlore (à 7 jours), la concentration est supérieure à T0+3ET n'est pas confirmée à 15 jours, 1 et 2 mois et laisse plus penser à un problème ponctuel qu'à une dégradation du composé.

Echantillon composite conservé dans un sachet zippé exposé à la lumière :

Les essais sur l'échantillon composite conservé dans un sachet zippé exposé à la lumière du laboratoire et à température ambiante, indiquent une bonne conservation à l'exception des composés suivants : l'α-HCH, l'aldrine (à partir de 1 mois) présentent un écart supérieur à 3ET par

rapport à la concentration mesurée à T0. Le résultat des mesures pour le 4,4'-DDT (15 jours) et le galaxolide (à 1 mois) n'est pas confirmé lors des séquences suivantes. Pour le 4,4'-DDT, la concentration est supérieure à T0+3ET (à 15 jours) et n'est pas confirmée à 1 et 2 mois et laisse plus penser à un problème ponctuel qu'à une dégradation du composé. Pour le galaxolide, le résultat à 1 mois n'est pas confirmé lors des analyses à 2 mois.

3.3.4.2 Conservation des poussières sur les lingettes

Les résultats des différents essais de conservation sur les lingettes sont présentés en Annexe 8.

Les écarts observés entre les concentrations à T0 et celles aux différentes durées des tests de conservation varient de manière différente selon les composés et selon les conditions de température des essais. Les tableaux en Annexe 8 montrent que ces écarts, relatifs à une éventuelle diminution de concentration des composés, varient entre 0 à -51% pour les essais réalisés sur les lingettes. Des écarts positifs (jusque 64%) ont aussi été observés, en lien avec une éventuelle contamination. Enfin, il est difficile de donner une explication plus détaillée sur ces observations car ces résultats bruts, de surcroît moins nombreux pour les lingettes, ne tiennent pas compte de l'incertitude liée à l'analyse.

Echantillon composite conservé sur les lingettes à -18°C :

Le test de conservation des lingettes à -18°C montre, après une période de 6 mois de conservation, une très bonne conservation des composés. A l'exception du PCB52, les concentrations de tous les autres composés sont comprises dans l'intervalle T0 ± 3ET fixé comme critère de conservation.

Echantillon composite conservé sur les lingettes à différentes températures :

Le Tableau 18 donne une synthèse des résultats pour les tests de conservation de l'échantillon composite sur les lingettes. Les essais à 3 et 7 jours n'ont pas été validés en raison de problèmes de mise en œuvre des essais (voir discussion).

Tableau 18 : synthèse des essais sur l'échantillon composite conservé sur les lingettes

Température	Durées de conservation testées			
	1 jour	3 jours	7 jours	15 jours
5°C	N = 3 PCB52	Essai invalidé	Essai invalidé	N = 1 PCB138
20°C	N = 0	Essai invalidé	Essai invalidé	N = 0
35°C	N = 0	Essai invalidé	Essai invalidé	N = 0

Les essais sur les lingettes à 5°C ne permettent pas de mettre en évidence une évolution significative des concentrations à l'exception des composés suivants : le PCB52 (à 1 jour) et le PCB138 (à 7 jours) présentent un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0. Pour le PCB52, le résultat à 1 jour n'est pas confirmé lors de la séquence à 15 jours, la concentration à 1 jour est supérieure à T0 + 3ET et laisse plus penser à un problème ponctuel qu'à une dégradation des composés.

A 20 °C et 35°C, les essais ne permettent pas de mettre en évidence une évolution significative des concentrations : aucun composé ne présente un écart supérieur à 3ET par rapport à la concentration mesurée à T0.

3.3.5 Discussion

3.3.5.1 Limites techniques

Des difficultés d'analyse ont été rencontrées au cours des tests de conservation des poussières prélevées par aspirateur. La première d'entre elles concerne quatre molécules : le DMP, le DEP, le tributylphosphate et le DiBP. Dans le cas du DEP, du tributylphosphate et du DiBP, il s'agit de contaminations aléatoires non expliquées à ce jour ne concernant que quelques rares essais. Lorsque ces contaminations ont touché les trois réplicats d'un même essai, le résultat a été noté non exploitable (N.E.) dans le tableau associé. En ce qui concerne le DMP, les contaminations ont été beaucoup plus fréquentes, ce qui a rendu très difficile l'interprétation des tests de conservation. Il a donc été décidé de ne pas présenter de résultats obtenus pour cette molécule, et ce pour les deux méthodes (aspirateur et lingette).

La série d'analyse comprenant les essais en sachet zippé à 1 mois à 20°C, 35°C et à température ambiante avec exposition à la lumière pose également problème. La série a bien été validée mais le contrôle (SRM 2585) et les étalons internes, bien que conformes, sont légèrement sous quantifiés. On peut raisonnablement estimer que tous les échantillons de cette série le sont également, ce qui permet d'expliquer les résultats anormaux observés sur cet essai par rapport à l'essai suivant (2 mois). Sur la base de ces informations, les résultats concernés ne doivent donc pas être pris en compte pour l'interprétation des tests de conservation.

Enfin, on observe à plusieurs reprises pour le 4,4'-DDT et une seule fois pour l'heptachlore des résultats anormaux supérieurs à T0 + 3ET non confirmés à l'essai suivant. Ces deux molécules n'étant généralement pas sujettes à des contaminations aléatoires, il est difficile d'expliquer ce phénomène autrement que par un problème ponctuel lié à l'analyse. En conséquence, les résultats concernés ne doivent pas être pris en compte pour l'interprétation des tests de conservation.

En ce qui concerne la méthode lingette, des problèmes de mise en œuvre de la méthode d'analyse ont été rencontrés lors des tests de conservation, ce qui a notamment entraîné l'invalidation de deux séries d'analyse concernant les essais à 5, 20 et 35°C à 3 et 7 jours, du fait de contrôles (SRM 2585) des 2 séries non-conformes et d'une réponse anormale des traceurs d'extraction. Ces essais n'ont malheureusement pas pu être reproduits par manque de temps et d'échantillon composite.

Par ailleurs, outre un problème de contamination pour le tributylphosphate concernant un seul essai à 5°C à 1 jour (résultat noté N.E. dans le tableau), une seule molécule, le PCB 52, donne un résultat anormal (supérieur à T0 + 3ET) pour l'essai à 1 jour et non confirmé à l'essai suivant (15 jours). Ces 2 problèmes non expliqués semblent ponctuels et, par conséquent, les résultats en question ne doivent pas être pris en compte pour l'interprétation des tests de conservation.

3.3.5.2 Interprétation

Poussières brutes

Le premier constat est la conservation de l'échantillon composite à -18°C, les résultats de ces essais ont montré que la concentration des composés testés était similaire sur une période de 6 mois. Des essais complémentaires (en cours) portent sur une période de 36 mois pour estimer la conservation de l'échantillon composite à cette température. A ce stade de l'étude, le mode de conservation d'un échantillon de poussières brutes à une température de -18°C semble un moyen efficace pour stocker les échantillons de poussières avant leur analyse.

Concernant l'effet de la température, les essais réalisés sur l'échantillon composite conservés dans les sacs poubelle et les sachets zippés à différentes températures (5°C, 20°C et 35°C) ont montré clairement que ce paramètre joue un rôle important dans la dégradation de certains composés. Ce constat est illustré par la Figure 9. L'effet de la température sur la conservation des composés est d'autant plus fort lorsque celle-ci est élevée.

Le type de conditionnement (sachet zippé versus sac poubelle) ne semble pas avoir une influence particulière sur la conservation des échantillons. Aucune contamination majeure n'a été constatée par l'usage des sacs poubelle ou des sachets zippés. A 5°C, après 6 mois de conservation, le nombre de composés présentant une dégradation est plus important dans le sachet zippé (n = 10) que pour l'essai dans le sac poubelle (n = 2). A l'inverse lors de l'essai à 35°C, le nombre de composés dégradés est plus important dans le sac poubelle (n = 17) que dans le sachet zippé (n = 11). Ces résultats ne permettent pas de conclure à une influence particulière des deux types de conditionnement sur une conservation d'un échantillon de poussières.

Les essais ont montré que la durée de stockage peut également avoir une influence sur la conservation des composés et que cette durée de conservation varie selon la nature des composés étudiés et selon la température de conservation retenue pour le stockage des poussières. Certains composés comme l' α -HCH ne peuvent être conservés plus d'un mois à 5°C et 15 jours à 20°C et présentent une dégradation dès 7 jours à 35°C (voir Tableau 19). C'est le cas également de l'aldrine, qui montre un bon état de conservation jusqu'à 1 mois à 5°C, mais qui ne peut être conservé plus de 7 jours à 35°C. Les essais montrent que certains composés peuvent être conservés jusqu'à 15 jours à 35°C, comme le diazinon, le γ -HCH, le DiBP et d'autres jusqu'à 1 mois dans les sacs poubelle comme par exemple le DEP, le DBP, le PCB52, le fluoranthène, le 4,4'-DDE et le pyrène. Enfin, certains composés ne semblent pas être influencés par ces différents paramètres, c'est le cas notamment du tributylphosphate, de l'antracène, du chlorpyrifos-éthyl, du trans-chlordane, du cis-chlordane, de la dieldrine, du BBP, du 4,4'-DDT, du DEHP, de la perméthrine, du DiNP, de la cyfluthrine, du BDE100, de la cyperméthrine, du BDE99 et du benzo(a)pyrène. Ces différents composés ne présentent aucun signe de dégradation aux températures de conservation retenues, même à 35°C après deux mois de stockage (cases en bleu dans le Tableau 19).

Enfin, la lumière ne semble pas avoir une influence sur la conservation des composés, les essais sur l'échantillon composite conservé dans un sachet zippé exposé à la lumière du laboratoire et à température ambiante ne montrent pas de différence significative avec les essais réalisés sur l'échantillon composite conservé dans un sachet zippé et non exposé à la lumière.

Tableau 19 : Durée de conservation possible des échantillons de poussière selon la température

	Poussières	Sac poubelle				Sachet zippé			Lingette		
	-18 °C	5°C	20°C	35°C	5°C	20°C	35°C	5°C	20°C	35°C	
DMP	N.E.*	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	N.E.	
DEP	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	3 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Tributylphosphate	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Diazinon	6 mois	6 mois	2 mois	15 jours	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
α-HCH	6 mois	1 mois	15 jours	0 jours	1 mois	1 mois	0 jours	15 j	15 j	15 j	
Galaxolide	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
β-HCH	6 mois	6 mois	2 mois	15 jours	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
Tonalide	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
DiBP	6 mois	6 mois	2 mois	15 jours	6 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
Phénanthrène	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	3 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Anthracène	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Heptachlore	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
DBP	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
PCB52	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Chlorpyrifos-ethyl	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Aldrin	6 mois	1 mois	2 mois	1 mois	1 mois	2 mois	7 jours	15 j	15 j	15 j	
PCB101	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Fluoranthène	6 mois	6 mois	1 mois	1 mois	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
Trans-chlordane	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Cis-chlordane	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
4,4'-DDE	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
Pyrène	6 mois	6 mois	1 mois	1 mois	3 mois	2 mois	15 jours	15 j	15 j	15 j	
Dieldrine	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
PCB118	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
PCB153	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
BBP	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
4,4'-DDT	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	1 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
PCB138	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	1 jour	15 j	15 j	
DEHP	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Tetraméthrine	6 mois	6 mois	1 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
PCB180	6 mois	6 mois	2 mois	1 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Perméthrine	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
DiNP	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Cyfluthrine	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
BDE100	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Cyperméthrine	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
BDE99	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	
Benzo(a)pyrène	6 mois	6 mois	2 mois	2 mois	6 mois	2 mois	2 mois	15 j	15 j	15 j	

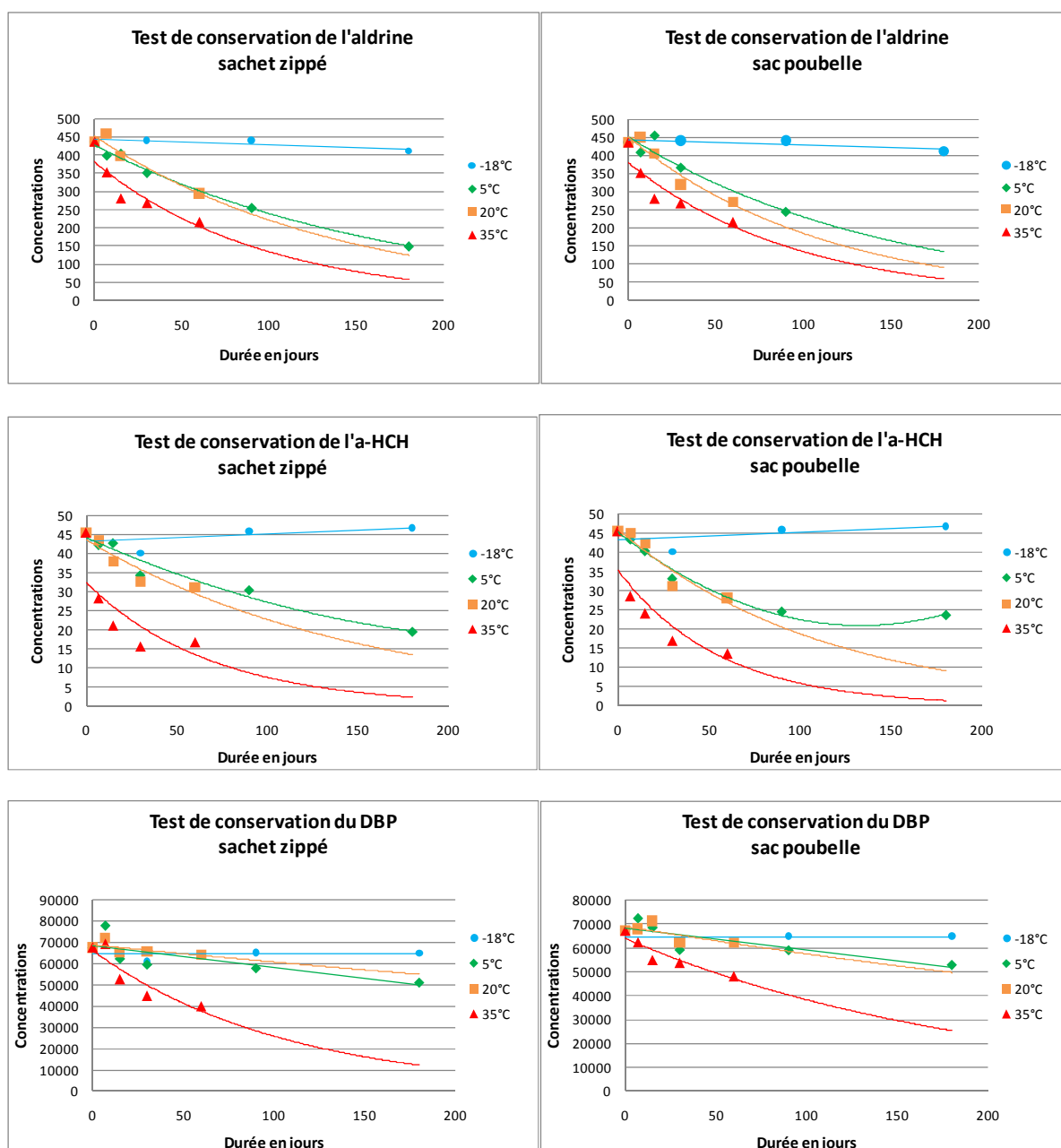
*N.E. : Non Exploitable

Ces différences de conservation selon la nature des composés et selon la température de conservation sont illustrées par la Figure 9. Certains composés comme l'α-HCH et l'aldrine montrent une cinétique de dégradation assez similaire. Leur cinétique de dégradation à 5°C, 20°C et 35°C varie de manière exponentielle avec la durée de conservation. Pour d'autres composés, comme le DBP, la

cinétique est plutôt linéaire et diffère selon la température de conservation retenue pour les essais. Dans ces conditions, il est difficile d'établir une courbe de tendance valable pour l'ensemble des composés qui permettrait de prendre en compte l'influence des différents paramètres étudiés.

Notons que l' α -HCH et l'aldrine, qui sont les composés se dégradant le plus rapidement, ne sont pas présents dans le SRM.

Figure 9 : Cinétiques de décroissance des concentrations de l'aldrine, de l' α -HCH et du DBP lors des tests de conservation sur les poussières brutes



Lingettes

Concernant les essais menés sur les lingettes, pour les composés présentant un écart supérieur à 3ET, la concentration à 1 jour est supérieure à T0 + 3ET et reflètent plus un problème d'analyse qu'une dégradation de l'échantillon. On peut considérer que les autres composés ne présentent aucun signe de dégradation aux températures de conservation retenues, même à 35°C après 15 jours de stockage (cases en orange dans le Tableau 19).

4 Essais complémentaires

4.1 Description de la variabilité des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières tamisé

L'objectif est de décrire la variabilité des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières issu d'un sac aspirateur après l'étape de tamisage. Au préalable, 9 échantillons choisis au hasard parmi les échantillons de la campagne Plomb-Habitat ont été analysés. L'échantillon contaminé par le plus grand nombre de substances d'intérêt a été choisi. 10 prises d'essai (200 mg, même opérateur) de cet échantillon tamisé à 250 µm ont ensuite été analysées. Le Tableau 20 présente les moyennes, minimums, maximums, écarts-type et coefficients de variation obtenus pour les 24 substances quantifiées dans cet échantillon.

Tableau 20 : Distribution des concentrations en COSV dans un échantillon de poussières tamisé

	n	Moyenne (ng/g)	Min (ng/g)	Max (ng/g)	ET (ng/g)	CV (%)
DEP	10	8110,1	7713,0	8606,1	234,3	2,9
Galaxolide	10	859,6	818,3	885,0	20,0	2,3
Tonalide	10	527,6	496,4	550,1	17,1	3,2
DiBP	10	39191,2	37879,7	40658,9	1031,7	2,6
Phenanthrene	10	379,0	344,9	404,1	19,8	5,2
DBP	10	15622,3	14463,8	17854,6	1132,1	7,2
PCB52	10	33,4	30,7	38,8	2,2	6,7
PCB101	10	82,4	72,9	90,0	4,9	6,0
Fluoranthene	10	277,6	234,3	348,1	29,6	10,7
4,4'-DDE	10	65,7	57,6	72,7	4,8	7,3
Pyrene	10	253,6	208,0	310,8	26,2	10,3
PCB118	10	78,4	73,8	82,3	2,9	3,7
PCB153	10	52,6	48,2	57,8	3,3	6,3
BBP	10	175949,0	163723,1	185365,8	7465,3	4,2
PCB105	10	29,4	26,2	34,2	2,4	8,2
4,4'-DDT	10	58,0	55,4	61,8	2,0	3,5
PCB138	10	62,2	55,5	70,6	5,1	8,1
DEHP	10	292885,7	277588,1	300685,2	6643,9	2,3
Tetramethrine	10	324,2	297,3	340,2	12,8	4,0
PCB180	10	25,9	22,1	28,2	1,7	6,6
Permethryn	10	11972,2	10836,8	12615,7	516,9	4,3
DiNP	10	245813,7	229961,9	255544,7	7616,9	3,1
Cypermethryn	10	997,2	936,5	1068,5	43,5	4,4
Benzo(a)pyrene	10	84,7	69,4	118,5	13,5	15,9

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 (tamisage à 250µm) est suffisante pour assurer son homogénéité.

Il est à noter que deux autres substances ont également été identifiées et quantifiées dans l'échantillon sélectionné, le DMP et le tributylphosphate. Mais les résultats n'ont pas été validés pour cause de blancs d'analyse contaminés.

4.2 Description de la variabilité spatiale des concentrations en COSV

L'objectif est de décrire la variabilité spatiale des concentrations en COSV dans le cadre d'un prélèvement de poussières au moyen d'une lingette. Pour ce faire, 12 prélèvements ont été réalisés dans un logement. Les prélèvements sont effectués au moyen d'une seule lingette sur une surface délimitée de 0,1m², et 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). Les 12 prélèvements ont été réalisés sur la partie la plus passante (accès aux autres pièces). Le Tableau 21 présente les

moyennes, minima, maxima, écarts-type et coefficients de variation obtenus pour les 6 substances quantifiées, ainsi que les valeurs du blanc terrain.

Tableau 21 : Description de la variabilité spatiale des concentrations en COSV

	n	Blanc (ng/g)	Moyenne (ng/g)	Min (ng/g)	Max (ng/g)	ET (ng/g)	CV (%)
Galaxolide	12	<0,13	0,11	0,07	0,15	0,02	22,0
DiBP	12	<1,0	2,32	1,59	3,15	0,44	18,8
DBP	12	<1,0	1,10	0,80	1,44	0,18	16,3
BBP	12	0,21	1,28	0,86	1,94	0,29	23,0
DEHP	12	2,72	43,4	21,4	75,4	18,2	42,0
DiNP	12	<1,0	35,5	20,1	66,2	15,4	43,3

Seuls 5 phtalates et le galaxolide ont été quantifiés lors de cet essai, limitant ainsi son interprétation. Sur ces composés, les CV varient de 16 à 43 % ; ils sont les plus élevés pour le DEHP (42 %) et le DiNP (43,3 %). Globalement, ils sont supérieurs ou égaux à ceux liés au dosage, mais moins que la variabilité attendue pour d'autres aspects de l'exposition par ingestion de poussière, comme par exemple la quantité de poussière ingérée par les enfants. Il n'a pas été trouvé de publications relatives à la variabilité intra-pièce des concentrations en COSV dans les poussières des logements, ce qui s'explique en partie par le fait qu'un grand nombre d'études ont eu recours à la collecte du sac d'aspirateur. Langer *et al.* (21) ont dupliqué, dans 2 % des pièces, les prélèvements lors des mesures de phtalates et HAP dans 500 logements danois, mais les résultats ne sont pas fournis par les auteurs. Des travaux -en cours- de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur montrent, à partir de données obtenues sur un échantillon de 51 salles de classe (3 prélèvements par salle), qu'un seul prélèvement par lingette pour la mesure des concentrations en métaux dans les poussières au sol est suffisant pour représenter les niveaux de concentration, sous réserve que le type de sol soit identique sur toute la surface considérée (pas de différence au risque 5% entre 3 prélèvements-test de Friedman). A défaut de données dans la littérature, ces résultats fournissent un premier élément de comparaison, même s'il convient de garder à l'esprit qu'il s'agit d'un autre type d'environnement que le logement et d'autres composés recherchés (métaux).

5 Conclusion générale

Une méthode multi-résidus a été développée pour l'analyse de COSV sélectionnés sur des critères d'intérêt *a priori* en santé publique. Le choix de l'approche multi-résidus présente l'avantage de prendre en compte de nombreux composés pouvant avoir des effets toxiques communs, sans pour autant multiplier les coûts d'analyses. La contrepartie est l'acceptation de compromis analytiques par rapport à une méthode d'analyse spécifique à des substances. Les performances de la méthode ont été évaluées, attestant de sa robustesse pour une utilisation ultérieure.

Les tests de conservation des poussières ont indiqué que la température de conservation optimale était -18°C (les tests se poursuivent actuellement jusqu'à atteindre 3 ans de stockage). Cependant dans la pratique, surtout pour les études d'envergure, les échantillons, notamment de poussières de sacs aspirateur qui doivent être tamisés, ne peuvent être immédiatement stockés à cette température. Les tests conduits ici permettent d'identifier les substances qui se dégradent pour une durée et une température données. Inversement, ils permettent de fixer des durées maximales selon la température de stockage et les substances visées.

En conclusion, les conditions de conservation d'échantillons et la méthode d'analyse proposées peuvent être utilisées pour quantifier la contamination en COSV de poussières d'habitation dans une optique d'évaluation des risques sanitaires.

6 Liste des annexes

Numéro	Désignation	Nb pages
Annexe 1	Résumé détaillé du projet ECOS-Habitat	3
Annexe 2	Vocabulaire normatif	1
Annexe 3	Certificat d'analyse du SRM 2585	14
Annexe 4	Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse	11
Annexe 5	Comparaison des limites de quantification (LQ) obtenues avec les concentrations reportées dans la littérature	3
Annexe 6	Incertitudes de mesure utilisées pour estimer la conservation des composés	4
Annexe 7	Résultats des essais de conservation sur les poussières brutes	10
Annexe 8	Résultats des essais de conservation sur les lingettes	5
Annexe 9	Rapport Ensaï junior Consultant : Comparaison de l'homogénéité de deux poussières	8

7 Liste des publications et communications issues du contrat

Articles dans une revue internationale avec comité de lecture :

- ✓ Measurement of health ranked Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in settled house dust by GC/MS/MS. En préparation.
- ✓ Influence of storage conditions on concentrations of Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in dust samples. En préparation.

Communications orales avec actes dans un congrès national ou international :

- ✓ 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.

Dans le cadre du projet global ECOS-Habitat :

- ✓ Glorennec P., Mercier F., Blanchard O., Bonvallot N., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. Cumulative indoor exposures to Semi-Volatile Organic Compounds (SVOCs) in France: the ECOS project. Indoor Air Conference. Austin, TX. June 05-10, 2011.
- ✓ Glorennec P., Mercier F., Blanchard O., Bonvallot N., Ramalho O., Mandin C., Le Bot B. Projet ECOS-Habitat : Expositions Cumulées aux composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risques pour le développement de l'enfant. Journées techniques RSEIN / OQAI « les particules dans l'air intérieur ». Lille, France. 23 novembre 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 dans un congrès national ou international :

- ✓ 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 Etudes en Santé Publique. Paris, France. 20 janvier 2010.

8 Références

Reference List

- (1) Mercier F, Bonvallet N, Le Bot B, Mandin C, Glorennec P. Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique. Etude préliminaire à l'estimation de l'exposition aux contaminants organiques présents dans les poussières domestiques : rapport final à l'Afssset. Rennes, juillet 2009.
- (2) Bonvallet N, Mandin C, Mercier F, Le Bot B, Glorennec P. Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air* 2010;20(6):458-72.
- (3) Agence Française de normalisation (AFNOR). NF X 46-032, *Diagnostic plomb - Méthodologie de mesure du plomb dans les poussières au sol*. 2008.
- (4) Weschler CJ, Nazaroff WW. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 2008 Dec;42(40):9018-40.
- (5) Butte W, Heinzow B. Pollutants in house dust as indicators of indoor contamination. *Rev Environ Contam Toxicol* 2002;175:1-46.
- (6) Lewis RG, Fortune CR, Willis RD, Camann DE, Antley JT. Distribution of pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons in house dust as a function of particle size. *Environ Health Perspect* 1999 Sep;107(9):721-6.
- (7) Maertens RM, Bailey J, White PA. The mutagenic hazards of settled house dust: a review. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research* 2004 Nov;567(2-3):401-25.
- (8) Que Hee S, et al. Evolution of efficient methods to sample lead sources, such as house dust and hand dust, in the homes of children. *Environmental Research* 1985;38:75-95.
- (9) Duggan MJ, Inskip MJ, Rundle SA, Moorcroft JS. Lead in playground dust and on the hands of schoolchildren. *Sci Total Environ* 1985 Jul;44(1):65-79.
- (10) Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhart H, Oddoy A, Ruden H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 2004 Jun;14(3):188-95.
- (11) Fromme H, Lahrz T, Piloty M, Gebhardt H, Oddoy A, Ruden H. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Science of The Total Environment* 2004 Jun 29;326(1-3):143-9.
- (12) García M, Rodríguez I, Cela R. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples. *Analytica Chimica Acta* 2007 May 2;590(1):17-25.
- (13) Regueiro J, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R. Determination of polybrominated diphenyl ethers in domestic dust by microwave-assisted solvent extraction and gas chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2006 Dec 22;1137(1):1-7.
- (14) Agence Française de normalisation (AFNOR). NF T 90-210, *Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire*. 2009.
- (15) Agence Française de normalisation (AFNOR). PR NF V03-110, *Analyse des produits agricoles et alimentaires - Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude*. 2010.

- (16) Agence Française de normalisation (AFNOR). NF V03-110, *Analyse des produits agricoles et alimentaires - Procédure de validation intralaboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence - Cas de méthodes d'analyse quantitatives*. 2010.
- (17) Agence Française de normalisation (AFNOR). XP T 90-220, *Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques*. 2003.
- (18) Mercier F, Glorennec P, Thomas O, Le Bot B. Organic contamination of settled house dust, a review for exposure assessment purposes. *Environmental Science & Technology*. In press. doi: 10.1021/es200925h.
- (19) Peck AM, Kucklick JR, Schantz MM. Synthetic musk fragrances in environmental Standard Reference Materials. *Anal Bioanal Chem* 2007 Apr;387(7):2381-8.
- (20) Agence Française de normalisation (AFNOR). NF X 43-267, *Air des lieux de travail - Prélèvement et analyse de gaz et vapeurs organiques - Prélèvement par pompage sur tube à adsorption et désorption au solvant*. 2004.
- (21) Langer S, Weschler CJ, Fischer A, Bekö G, Toftum J, Clausen G. Phthalate and PAH concentrations in dust collected from Danish homes and daycare centers. *Atmospheric Environment* 2010 Jun;44(19):2294-301.

Annexe 1

Résumé détaillé du projet ECOS-Habitat

Session : Nouveaux outils, nouveaux polluants

Projet ECOS-HABITAT : Expositions cumulées aux Composés Organiques Semi-volatils dans l'habitat : risques pour le développement de l'enfant

Glorennec P.^{1,2,3}, Mercier F.^{1,2}, Blanchard O.¹, Bonvallot N.^{1,2,3}, Ramalho O.⁴, Mandin C.⁴, Le Bot B.^{1,2}.

¹ Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique, Rennes Sorbonne Paris Cité, France

² Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement, le Travail, Rennes, France

³ Institut National de la santé et de la Recherche Médicale Unité 625, Rennes, France

⁴ Université Paris-Est - Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Marne la Vallée, France

Introduction

L'utilisation accrue de matériaux performants (principalement des polymères), de nouveaux produits (retardateurs de flamme, pesticides) et d'équipements électriques et électroniques ont rendu les composés organiques semi-volatils (COSV) (comme les phtalates, polybromodiphényléthers,...) ubiquitaires dans les lieux clos. Les expositions environnementales à ces contaminants contribuent avec les expositions alimentaires et professionnelles à l'exposition totale. En particulier, celles associées à l'environnement intérieur font l'objet, depuis une décennie, d'un intérêt croissant de la part de la communauté scientifique, tant pour l'identification d'effets sur la santé (1), que pour la réduction des risques identifiés (2) du fait :

- de contaminations très probables provenant d'une multitude de sources à l'intérieur des logements (produits de nettoyage, vêtements, cosmétiques, meubles, emballages, jouets, produits de combustion mais aussi apport de l'air et des sols extérieurs), d'une ventilation parfois insuffisante et de la persistance de certains contaminants, du fait d'une longue demi-vie et/ou d'un réservoir d'émission important (à l'inverse des composés volatils (3)). Cependant les niveaux de contamination demeurent méconnus en France : seules de rares études ne concernant que quelques composés et quelques logements sont disponibles ;
- d'exposition de populations pouvant être considérées comme vulnérables compte tenu de certains effets (neurotoxique et reprotoxique). Par exemple, pendant la phase de développement de l'enfant (développement de l'embryon, croissance foetale puis développement des systèmes reproducteur, neurologique et immunologique), dite « période de vulnérabilité accrue », l'exposition de la mère, puis de l'enfant, à de faibles doses de substances toxiques, pourrait être responsable d'effets sanitaires à long terme (4;5).

Les expositions aux COSV se font par inhalation (phases gazeuse et particulaire dans l'air), mais aussi par contact et ingestion de poussières déposées au sol et sur le mobilier (6), en particulier pour les jeunes enfants (7) du fait des contacts fréquents main-sol/main-bouche.

Le projet « ECOS-Habitat » a pour objectif d'apprécier l'importance du problème de santé publique posé par les COSV dans l'habitat par une approche d'évaluation des risques, en prenant en compte le cumul des expositions selon les différentes voies d'absorption puis en tenant compte de l'additivité ou de la potentialisation des effets pour les substances ayant un mécanisme d'action commun.

Démarche

Afin de cerner l'importance du problème de santé publique posé par les COSV à l'intérieur des lieux de vie, principalement le logement, il est nécessaire de :

- s'intéresser d'une part aux trois milieux d'exposition que sont la phase gazeuse, les particules en suspension et les poussières sédimentées, et, d'autre part, à la répartition des COSV entre ces trois compartiments ;
- connaître la contamination par ces substances de ces différents compartiments dans l'habitat afin de pouvoir caractériser les expositions ;
- considérer l'ensemble des composés, certains pouvant avoir des mécanismes d'action communs, et ainsi des effets qui s'additionnent ou se potentialisent.

Après une revue bibliographique des méthodes de mesure (prélèvement et analyse) et de l'occurrence des COSV dans les poussières d'habitation (8), une hiérarchisation des substances a été réalisée pour ce projet à partir des données (principalement étrangères) de contaminations et de toxicité de 254 substances (9). Une soixantaine de composés ont pu être hiérarchisés (phtalates, polybromodiphényléthers, organophosphorés...). Beaucoup sont toxiques pour la reproduction et le développement de l'enfant ; la plupart sont soupçonnés d'être des perturbateurs endocriniens. La majorité d'entre eux est analysable en chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, et constitue notre liste de polluants d'intérêt. Des méthodes d'analyses par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse sont actuellement développées ou en cours de validation pour ces composés dans l'air, les particules en suspension et les poussières déposées (10;11). En complément, des tests sont menés sur les conditions de conservation des échantillons de poussière sédimentée.

Des échantillons de particules en suspension et de poussières ont été collectés lors d'enquêtes nationales, et sont conservés à -18 °C en attente de financement pour analyse. Il s'agit pour les particules en suspension des filtres PM₁₀ et PM_{2,5} (N=297 paires) collectés entre 2003 et 2005 lors de la campagne nationale « logements » de l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur, représentative des logements français. Pour les poussières, il s'agit de prélèvements par

lingettes (N=477) et sacs aspirateurs (N=311) collectés pour ce projet lors de la campagne Plomb-Habitat (2008-2009). Cette poussière est représentative des logements habités par les enfants de 6 mois à 6 ans. Ces échantillons peuvent servir à déterminer les expositions par inhalation et ingestion de poussières à partir de la distribution de la contamination par les COSV dans l'habitat français. Toutefois, afin d'englober l'inhalation de la phase gazeuse à l'échelle nationale, il est nécessaire de connaître le comportement physico-chimique des COSV dans l'habitat, et modéliser la répartition des COSV entre les phases gaz, particules en suspension et poussières déposées. Cette répartition sera étudiée sur 30 logements dont les données de contamination en COSV sont en cours d'acquisition. Elle permettra de proposer une modélisation de la distribution de chaque substance dans les trois compartiments, et ainsi de prédire la concentration dans un compartiment à partir d'un autre.

L'exposition liée à l'environnement intérieur pourra alors être estimée en intégrant les expositions sur ces trois phases dans les logements, à partir des échantillons collectés et représentatifs des logements occupés en France. Ensuite les différents COSV ayant un mécanisme d'action toxicologique commun seront étudiés simultanément dans l'évaluation des risques pour tenir compte de l'additivité ou de la potentialisation des effets attendus.

Résultats attendus

- une meilleure compréhension des phénomènes (et de leurs déterminants) d'émission, de transfert, des COSV dans l'habitat ;
- une estimation de la distribution des expositions aux COSV dans l'habitat en France ;
- la mise à disposition d'un modèle d'exposition utilisable en évaluation des risques sanitaires et en épidémiologie (à partir des données de contamination d'un des trois milieux, le modèle permettrait d'estimer la contamination des deux autres) ;
- une estimation de l'exposition attribuable au logement (en la comparant aux expositions alimentaires, professionnelles etc. connues) ;
- l'identification des composés les plus préoccupants et leurs voies d'exposition prépondérantes ;
- l'estimation des risques de survenue d'effets sur le développement des enfants en prenant en compte les expositions cumulées à plusieurs composés.

Discussion

L'originalité de ces travaux est la définition de la liste de composés prioritaires et les développements analytiques correspondants, sur la base de critères sanitaires. Les difficultés attendues sont la prise en compte des voies cutanées et alimentaires pour certains composés, ainsi que le cumul des effets.

Les résultats pourront avoir une utilité directe en gestion des risques, dans une logique de réduction des émissions

et de surveillance (environnementale et/ou biologique) des expositions. Il paraît en effet important, dans une optique de santé publique, de se donner la possibilité d'agir le plus en amont possible, sans attendre d'avoir la confirmation épidémiologique d'effets à des doses même faibles, comme cela a pu être le cas par le passé, pour le plomb par exemple (12) ; l'interdiction de l'utilisation d'un composé ne signifie pas ipso facto l'arrêt des expositions du fait de la persistance des COSV.

Ce programme de recherche bénéficie de financements de l'Anses (Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), de la Direction Générale de la Santé et de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) par le programme de recherche Primequal2/Predit (convention Ademe 0962C0070).

Références bibliographiques

- (1) Mitchell CS, Zhang JJ, Sigsgaard T, Jantunen M, Lioy PJ, Samson R, et al. Current state of the science: health effects and indoor environmental quality. *Environ Health Perspect* 2007 Jun;115(6):958-64.
- (2) Wu F, Jacobs D, Mitchell C, Miller D, Karol MH. Improving indoor environmental quality for public health: impediments and policy recommendations. *Environ Health Perspect* 2007 Jun;115(6):953-7.
- (3) Weschler CJ. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmospheric Environment* 2009 Jan;43(1):153-69.
- (4) Anonymous. Developmental origins of environmentally induced disease and dysfunction. Proceedings of the International Conference on Foetal Programming and Developmental Toxicity. Torshavn, Faroe Islands. May, 20-24, 2007. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 2008 Feb;102(2):71-273.
- (5) Grandjean P, Bellinger D, Bergman A, Cordier S, vey-Smith G, Eskenazi B, et al. The faroes statement: human health effects of developmental exposure to chemicals in our environment. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology* 2008 Feb;102(2):73-5.
- (6) Lioy PJ, Freeman NC, Millette JR. Dust: a metric for use in residential and building exposure assessment and source characterization. *Environ Health Perspect* 2002 Oct;110(10):969-83.
- (7) Permelet-Joly V, Rousselle C, Glorennec P, Barral S, Ginenestet A, Masson J-B, et al. Conférence Indoor Air 2008 : éléments marquants et travaux français présentés. *Pollution atmosphérique* 2009;(201):49-62.
- (8) Mercier F, Glorennec P, Thomas O, Le Bot B. Exposure assessment to settled house dust: recent advances and research needs. *Environ Sci Technol* 2011;submitted.
- (9) Bonvallot N, Mandin C, Mercier F, Le Bot B, Glorennec P. Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air* 2010;20:458-72.
- (10) 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 and 7th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Italy, May 30 - June 4. 2010.
- (11) Mercier F, Glorennec P, Thomas O, Le Bot B. New development in TD/GC/MS for the analysis of semi-volatile organic compounds in indoor suspended particles. 34th International Symposium on Capillary Chromatography and 7th GCxGC Symposium, Riva del Garda, Italy, May 30 - June 4. 2010.
- (12) Lanphear BP. The conquest of lead poisoning: a Pyrrhic victory. *Environ Health Perspect* 2007 Oct;115(10):A484-A485.

Annexe 2

Vocabulaire normatif

- ✓ Blanc : essai réalisé en l'absence de la matrice (blanc réactif) ou sur une matrice qui ne contient pas l'analyte (blanc matrice)
- ✓ Conditions de fidélité intermédiaire : conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans le même laboratoire avec des changements de conditions, parmi lesquelles : personne, étalonnage, équipements, environnement, temps écoulé entre mesures
- ✓ Conditions de répétabilité : conditions où les résultats d'essais indépendants sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essai identiques dans le même laboratoire, par le même opérateur, utilisant le même équipement et pendant un court intervalle de temps
- ✓ Conditions de reproductibilité : conditions où les résultats d'essai sont obtenus par la même méthode sur des individus d'essais identiques dans différents laboratoires, avec différents opérateurs et utilisant des équipements différents
- ✓ Domaine d'application : combinaison entre les différents types de matrice et la gamme de concentration en analyte couverte, à laquelle s'applique la méthode d'analyse
- ✓ EMA (écart maximal acceptable) : valeurs extrêmes d'une erreur acceptable sur un résultat (l'EMA peut être imposé par une exigence réglementaire ou normative ou fixé par le client ou le laboratoire lui-même)
- ✓ Exactitude : étroitesse d'accord entre des résultats et la valeur de référence acceptée
- ✓ Fidélité : étroitesse d'accord entre des résultats d'essai indépendants obtenus sous des conditions stipulées
- ✓ Fonction d'étalonnage : fonction mathématique qui relie une valeur d'information à une grandeur, par exemple la concentration en analyte, à l'intérieur d'un certain intervalle (exemple : modèle linéaire, modèle quadratique...)
- ✓ Gamme diluée : analyte en solution dans le solvant d'injection
- ✓ Justesse : étroitesse de l'accord entre la valeur moyenne obtenue à partir d'une large série de résultats d'essais et d'une valeur de référence
- ✓ Limite de quantification de la méthode (LQ) : plus petite grandeur d'un analyte à examiner dans un échantillon pouvant être déterminée quantitativement dans des conditions expérimentales décrites dans la méthode avec une exactitude définie
- ✓ Matrice : ensemble des constituants de l'échantillon pour laboratoire autres que l'analyte
- ✓ Rendement d'extraction : pourcentage d'analyte qu'une méthode est capable de quantifier par rapport à sa concentration réelle

Annexe 3

Certificat d'analyse du SRM 2585



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material[®] 2585

Organic Contaminants in House Dust

This Standard Reference Material (SRM) is a house dust intended for use in evaluating analytical methods for the determination of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyl (PCB) congeners, chlorinated pesticides, and polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners in house dust and similar matrices. All of the constituents for which certified, reference, and information values are provided in SRM 2585 were naturally present in the dust material before processing. A unit of SRM 2585 consists of one bottle containing approximately 10 g of dust.

Certified Concentration Values: Certified values for concentrations, expressed as mass fractions, for 33 PAHs, 30 PCB congeners, 4 chlorinated pesticides, and 15 PBDE congeners are provided in Tables 1 through 4. The certified values for the PAHs, PCB congeners, and chlorinated pesticides are based on the agreement of results obtained at NIST from two or more chemically independent analytical techniques while the certified values for the PBDE congeners are based on the agreement of results obtained at NIST from two or more chemically independent analytical techniques and results from a collaborating laboratory [1,2]. A NIST certified value is a value for which NIST has the highest confidence in its accuracy and that all known or suspected sources of bias have been investigated or accounted for by NIST.

Reference Concentration Values: Reference values for concentrations, expressed as mass fractions, are provided for 33 additional PAHs, 12 additional PCB congeners, 10 additional chlorinated pesticides, and 3 additional PBDE congeners in Tables 5 through 8. Reference values are noncertified values that are the best estimate of the true value. However, the values do not meet the NIST criteria for certification and are provided with associated uncertainties that may reflect only measurement precision, may not include all sources of uncertainty, or may reflect a lack of sufficient statistical agreement among multiple analytical methods.

Information Concentration Values: A NIST information value is considered to be a value that will be of interest and use to the SRM user, but insufficient information is available to assess adequately the uncertainty associated with the value or only a limited number of analyses were performed. Information values for concentrations, expressed as mass fractions, are provided in Table 9 for nine additional PBDE congeners.

Expiration of Certification: This certification of SRM 2585 is valid, within the measurement uncertainty specified, until **01 June 2015**, provided the SRM is handled in accordance with instructions given in this certificate (see "Instructions for Use"). The certification is nullified if the SRM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

Maintenance of SRM Certification: NIST will monitor this SRM over the period of its certification. If substantive technical changes occur that affect the certification before the expiration of this certificate, NIST will notify the purchaser. Registration (see attached sheet) will facilitate notification.

The coordination of the technical measurements leading to the certification of this material was under the leadership of M.M. Schantz and S.A. Wise of the NIST Analytical Chemistry Division.

Analytical measurements for the certification of SRM 2585 were performed at NIST by J.M. Keller, J.R. Kucklick, B.J. Porter, D.L. Poster, M.M. Schantz, H.M. Stapleton, and S.S. Vander Pol of the NIST Analytical Chemistry Division.

Stephen A. Wise, Chief
Analytical Chemistry Division

Gaithersburg, MD 20899
Certificate Issue Date: 06 January 2010
See Certificate Revision History on Last Page

Robert L. Watters, Jr., Chief
Measurement Services Division

SRM 2585

Page 1 of 13

Additional measurements for selected PBDE congeners were performed at the Meteorological Service of Canada, Environment Canada (Toronto, Canada) by T. Harner and M. Shoeb.

The collection of SRM 2585 was under the direction of the Research Triangle Institute and the U.S. Environmental Protection Agency (Research Triangle Park, NC).

The preparation of SRM 2585 was performed by M.P. Cronise, C.N. Fales, and D.G. Friend of the NIST Measurement Services Division.

Consultation on the statistical design of the experimental work and evaluation of the data were provided by S.D. Leigh of the NIST Statistical Engineering Division.

Support aspects involved in the issuance of this SRM were coordinated through the NIST Measurement Services Division.

NOTICE AND WARNING TO USERS

Storage: SRM 2585 must be stored in its original bottle at temperatures less than 30 °C away from direct sunlight.

Handling: This material is naturally occurring house dust collected from a number of locations and may contain constituents of unknown toxicities; therefore, caution and care should be exercised during its handling and use.

INSTRUCTIONS FOR USE

Prior to removal of subsamples for analysis, the contents of the bottle should be mixed. The concentrations of constituents in SRM 2585 are reported on a dry-mass basis. The SRM, as received, contains approximately 2.1 % moisture. The dust sample should be dried to a constant mass before weighing for analysis, or if the constituents of interest are volatile, a separate subsample of the dust should be removed from the bottle at the time of analysis and dried to determine the concentration on a dry-mass basis.

PREPARATION AND ANALYSIS¹

Sample Collection: The dust used for the preparation SRM 2585 was taken from vacuum cleaner bags collected from homes, cleaning services, motels, and hotels in the states of North Carolina, Maryland, Ohio, New Jersey, Montana, and Wisconsin during 1993 and 1994. The dust used for the preparation of SRM 2585 was collected at the same time and from the same locations as the dust used for the preparation of SRM 2583 *Trace Elements in Indoor Dust, Nominal 90 mg/kg Lead* [3] and SRM 2584 *Trace Elements in Indoor Dust, Nominal 1 % Lead* [4].

Sample Preparation: The vacuum cleaner bags were first sterilized by gamma irradiation, receiving a minimum total dose of 2.5 mrad. For the low lead material, SRM 2583, the contents of each vacuum cleaner bag was passed through a coarse screen (2 mm hole size) to remove cotton and debris. Then using a vibrating stainless steel sieve apparatus, the resultant material was screened in two successive steps, first through a 250 µm sieve and then a 100 µm sieve. For the high lead material, SRM 2584, the raw material from each bag was mixed and tumbled in a modified food processor using chopping blades and a compressed air jet. While still tumbling, the dust was separated from unwanted debris by vacuuming through a series of screens into a clean HEPA vacuum cleaner. The dust collected in this manner was then screened through a 90 µm stainless steel sieve using vibration and a vacuum. Processed sublots of approximately 5 kg each were set aside and analyzed for lead by X-ray fluorescence to develop a blending protocol for the target lead concentrations in SRM 2584. SRM 2585 was prepared from approximately 70 % of the material found to have 90 mg/kg nominal lead levels used for SRM 2583 and 30 % of the material that had the high lead content used for SRM 2584. The selected sublots were blended in a cone blender and then bottled (approximately 10 g of dust per bottle) as SRM 2585.

Conversion to Dry-Mass Basis: The moisture content of the dust was determined by measuring the mass loss after freeze drying. Six bottles of SRM 2585 were selected according to a stratified randomization scheme for the drying study. Approximately 1 g of each glass bottle was transferred to a glass weighing vial and dried for seven days at 1 Pa with 5 °C shelf temperature and a -46.9 °C condenser temperature. The moisture content in SRM 2585 at the time of the certification analyses was 2.11 % ± 0.06 % (95 % confidence level). Analytical results for the organic constituents were

¹Certain commercial equipment, instruments, or materials are identified in this certificate to adequately specify the experimental procedure. Such identification does not imply recommendation or endorsement by the National Institute of Standards and Technology, nor does it imply that the materials or equipment identified are necessarily the best available for the purpose.

determined on an as received mass fraction basis and then converted to a dry-mass fraction basis by dividing by the conversion factor of 0.9789 (g dry mass/g as received mass).

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons

The general approach used for the value assignment of the PAHs in SRM 2585 was similar to that reported for the recent certification of several environmental matrix SRMs [5–8] and consisted of combining results from analyses using various combinations of different extraction techniques and solvents, cleanup/isolation procedures, and chromatographic separation and detection techniques. The methods utilized Soxhlet extraction and pressurized fluid extraction (PFE) using dichloromethane (DCM) or a hexane/acetone mixture, cleanup of the extracts by solid phase extraction (SPE), and analysis by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS) of the PAH fraction on three stationary phases of different selectivity, i.e., a 50 % (mole fraction) phenyl-substituted methylpolysiloxane phase, a relatively non-polar proprietary phase, and a liquid crystalline phase.

Seven sets of GC/MS results, designated as GC/MS (Ia), (Ib), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb), and (IV) were obtained using three columns with different selectivities for the separation of PAHs. For GC/MS (I and II) analyses, one subsample of approximately 1 g from 6 bottles of SRM 2585 was extracted using PFE with dichloromethane (DCM) [9]. The concentrated extract was passed through a silica SPE cartridge and eluted with 2 % DCM in hexane (volume fraction). The processed extract was then analyzed by GC/MS using a 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with 50 % (mole fraction) phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-17MS, J&W Scientific, Folsom, CA). This method is designated as GC/MS (Ia) and GC/MS (IIa). For GC/MS (Ib) and GC/MS (IIb), the same extracts were analyzed by GC/MS using a 0.25 mm i.d. × 15 m fused silica capillary column with dimethyl 50 % (mole fraction) liquid crystalline polysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (LC-50, J&K Environmental, Sydney, Nova Scotia, Canada). The GC/MS (III) analyses were performed using duplicate subsamples of approximately 1 g from six bottles of SRM 2585. These samples were Soxhlet extracted for 18 h with 250 mL of 50 % hexane and 50 % acetone (volume fraction). The concentrated extract was passed through an aminopropyl SPE cartridge and eluted with 10 % DCM in hexane. The fractions were concentrated, and the SPE step was repeated. GC/MS analysis was performed using 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with a relatively non-polar proprietary phase (0.25 µm film thickness) (DB-XLB, J&W Scientific, Folsom, CA) for method GC/MS (IIIa) and a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-17 MS) for method GC/MS (IIIb). For the GC/MS (IV) analyses, approximately 1 g subsamples from six bottles of SRM 2585 were extracted using PFE with dichloromethane (DCM). The concentrated extract was passed through an alumina cartridge and eluted with 9 mL of 35 % dichloromethane in hexane. The processed extract was then analyzed by GC/MS using a 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with 50 % (mole fraction) phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-17MS). For the GC/MS measurements described above, selected perdeuterated PAHs were added to the dust prior to solvent extraction for use as internal standards for quantification purposes.

Homogeneity Assessment for PAHs

The homogeneity of SRM 2585 was assessed by analyzing duplicate samples of approximately 1 g from six bottles selected by stratified random sampling. Samples were extracted, processed, and analyzed as described above for GC/MS (IIIa and IIIb). No statistically significant differences among bottles were observed for the PAHs at this sample size.

PCBs and Chlorinated Pesticides

The general approach used for the determination of PCBs and chlorinated pesticides in SRM 2585 was similar to that reported for the recent certification of several environmental matrix SRMs [5,7,10–12], and consisted of combining results from analyses using various combinations of different extraction techniques and solvents, cleanup/isolation procedures, and chromatographic separation and detection techniques. This approach consisted of Soxhlet extraction and PFE using DCM or a hexane/acetone mixture, cleanup/isolation using normal-phase liquid chromatography (LC) or SPE followed by analysis using GC/MS and gas chromatography with electron capture detection (GC-ECD) on three columns with different selectivity for the separation of PCBs and chlorinated pesticides.

Four sets of results were obtained, designated as GC-ECD (I), GC/MS (I), GC/MS (II), and GC/MS (III). For GC-ECD (I) and GC/MS (I), subsamples of approximately 1 g from six bottles of SRM 2585 were extracted using PFE with DCM. The concentrated extract was fractionated by LC on a semi-preparative aminopropylsilane column to isolate two fractions containing (1) the PCB congeners and lower polarity pesticides using hexane as the mobile phase and (2) the more polar pesticides using 25 % DCM in hexane as the mobile phase. Each concentrated fraction was passed through a silica SPE cartridge with 25 % DCM in hexane, concentrated, and then analyzed by GC-ECD and by GC/MS both using a 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with a relatively non-polar proprietary phase (0.25 µm film thickness) (DB-XLB). PCB 30, PCB 103, and perdeuterated 4,4'-DDT were added prior

Page 3 of 13

to extraction for use as internal standards for quantification purposes. For GC/MS (II), duplicate subsamples of approximately 1 g from six bottles of SRM 2585 were Soxhlet extracted for 18 h with 250 mL of 50 % hexane and 50 % acetone (volume fraction). The concentrated extract was passed through an aminopropyl SPE cartridge and eluted with 10 % DCM in hexane. The fractions were concentrated, and the SPE step was repeated. GC/MS analysis was performed using 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-17 MS). For the GC/MS (II) analyses, selected ¹³C labeled PCB congeners and chlorinated pesticides were added to the dust prior to extraction for use as internal standards for quantification purposes. For the GC/MS (III) analyses, approximately 1 g subsamples from six bottles of SRM 2585 were extracted using PFE with dichloromethane (DCM). The concentrated extract was passed through an alumina cartridge and eluted with 9 mL of 35 % dichloromethane in hexane. The processed extract was then analyzed by GC/MS using a 0.25 mm i.d. × 60 m fused silica capillary column with 5 % (mole fraction) phenyl-substituted methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-5MS, J&W Scientific, Folsom, CA). Electron impact mass spectrometry was used for all of the analytes except for the chlordanes and nonachlors, which were quantified using negative chemical ionization for GC/MS (III). For the GC/MS (III) analyses, selected ¹³C labeled PCB congeners, ¹³C labeled *trans*-chlordane, and selected deuterated pesticides were added to the dust prior to extraction for use as internal standards for quantification purposes.

Homogeneity Assessment for PCBs and Chlorinated Pesticides: The homogeneity of SRM 2585 was assessed by analyzing duplicate samples of approximately 1 g from six bottles selected by stratified random sampling. Samples were extracted, processed, and analyzed as described above for GC/MS (II). No statistically significant differences among bottles were observed for the chlorinated analytes at this sample size.

Polybrominated Diphenyl Ethers

Value assignment of concentrations for PBDE congeners was based on four sets of measurements (three sets from NIST and one set from a collaborating laboratory) using a variety of different extraction, cleanup, and quantification methods. All measurements were performed by using GC/MS operated in either electron impact (GC/EI-MS) or negative chemical ionization (GC/NCI-MS) mode.

For two of the NIST measurement sets, GC/NCI-MS (I) and GC/EI-MS(I), between 0.5 g and 1 g subsamples of dust from each of four bottles were extracted using PFE with DCM. The concentrated extract was placed on a silica SPE cartridge and eluted with hexane. The extracts were analyzed by using both GC/EI-MS and GC/NCI-MS on a 0.25 mm × 15 m fused silica capillary column with a 5 % (mole fraction) phenyl methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-5, J&W Scientific, Folsom, CA). For both methods ¹³C-labeled 2,2',3,4,5-pentachlorodiphenyl ether (CDE 86L) and ¹³C-labeled 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-deca-bromodiphenyl ether (BDE 209L) were added to the dust sample prior to extraction for use as internal standards for quantification purposes.

For the third NIST measurement set, GC/EI-MS(II), between 0.5 g and 1 g subsamples of dust from each of six bottles were extracted using PFE with DCM. The extracts were first subjected to a cleanup step using a 5 % deactivated alumina SPE column and then injected onto a size exclusion chromatographic column. The extracts were analyzed by using GC/EI-MS on a 0.25 mm × 60 m fused silica capillary column with a 5 % phenyl methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-5MS, J&W Scientific, Folsom, CA). ¹³C-labeled 2,2,4,4',5-pentabromodiphenyl ether (PBDE 99L) and PBDE 209L were added to the dust samples prior to extraction for use as an internal standard for quantification of the PBDEs.

For the measurements from the collaborating laboratory (Environment Canada), GC/NCI-MS(II), four subsamples of between 0.5 g and 1 g from a single bottle were Soxhlet extracted using DCM after spiking with mirex as an internal standard. The extracts were cleaned using 2 g of 6 % deactivated alumina with petroleum ether. The extracts were analyzed by using GC/NCI-MS on a 0.25 mm × 15 m fused silica capillary column with a 5 % phenyl methylpolysiloxane phase (0.25 µm film thickness) (DB-5).

Table 1. Certified Concentrations for Selected PAHs in SRM 2585

	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(a) (µg/kg)
Naphthalene ^(d,e,f)	266 ± 8 ^(b)
Dibenzothiophene ^(d,e,f,g)	109 ± 8 ^(c)
Phenanthrene ^(d,e,f,g,h,i)	1920 ± 20 ^(c)
Anthracene ^(d,e,f,g,h,i)	96.0 ± 5.2 ^(c)
4H-cyclopenta[def]phenanthrene ^(d,e,f,g)	117 ± 10 ^(c)
3-Methylphenanthrene ^(e,f,g,i)	293 ± 36 ^(c)
2-Methylphenanthrene ^(e,f,g)	352 ± 40 ^(b)
9-Methylphenanthrene ^(e,f,g,i)	205 ± 16 ^(c)
1-Methylphenanthrene ^(e,f,g)	197 ± 29 ^(b)
Fluoranthene ^(d,e,f,g,h,i)	4380 ± 100 ^(c)
Pyrene ^(d,e,f,g,h,i)	3290 ± 30 ^(c)
Benzo[ghi]fluoranthene ^(d,e,f,g,h,i)	317 ± 11 ^(c)
Benzo[c]phenanthrene ^(d,e,f,g,h,i)	288 ± 10 ^(c)
Benz[a]anthracene ^(d,e,f,g,h,i)	1160 ± 54 ^(c)
Chrysene ^(e,h,i)	2260 ± 60 ^(b)
Triphenylene ^(e,h,i)	589 ± 17 ^(b)
Benzo[b]fluoranthene ^(d,f,g,h,i,j)	2700 ± 90 ^(c)
Benzo[j]fluoranthene ^(d,f,g,j)	1320 ± 110 ^(c)
Benzo[k]fluoranthene ^(d,f,g,h,j)	1330 ± 70 ^(c)
Benzo[a]fluoranthene ^(d,f,g,j)	74.5 ± 8.1 ^(c)
Benzo[e]pyrene ^(d,f,g,h,i,j)	2160 ± 80 ^(c)
Benzo[a]pyrene ^(d,f,g,h,i,j)	1140 ± 10 ^(c)
Perylene ^(d,f,g,h,i,j)	387 ± 23 ^(c)
Benzo[ghi]perylene ^(d,f,g,h,i,j)	2280 ± 40 ^(c)
Indeno[1,2,3-cd]pyrene ^(d,f,g,h,i,j)	2080 ± 100 ^(c)
Dibenz[a,j]anthracene ^(d,f,g,h,i,j)	267 ± 9 ^(c)
Dibenz[a,c]anthracene ^(d,f,g,h,i,j)	183 ± 25 ^(c)
Dibenz[a,h]anthracene ^(d,f,g,h,i,j)	301 ± 50 ^(c)
Benzo[b]chrysene ^(d,f,g,h,i)	182 ± 6 ^(c)
Picene ^(d,f,g,h,j)	413 ± 15 ^(c)
Coronene ^(d,f,g,h,i,j)	603 ± 38 ^(c)
Dibenzo[b,k]fluoranthene ^(d,f,g,h,i,j)	596 ± 22 ^(c)
Dibenzo[a,e]pyrene ^(d,f,g,h,i,j)	477 ± 67 ^(c)

^(a) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(b) Certified values are unweighted means of the results from three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(c) Certified values are weighted means of the results from four to six analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), except for phenanthrene and benzo[a]pyrene for which a coverage factor of 4 was used, calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(d) GC/MS (Ia) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(e) GC/MS (IIIa) on a relatively non-polar proprietary phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(f) GC/MS (IV) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(g) GC/MS (IIa) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(h) GC/MS (Ib) on a liquid crystalline phase after PFE with DCM.

⁽ⁱ⁾ GC/MS (IIb) on a liquid crystalline phase after PFE with DCM.

^(j) GC/MS (IIIb) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

Table 2. Certified Concentrations for Selected PCB Congeners in SRM 2585

PCB Congener ^(a)	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(b) (µg/kg)
PCB 18 (2,2',5'-Trichlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	12.8 ± 1.0 ^(c)
PCB 28 (2,4,4'-Trichlorobiphenyl) ^(f,g)	13.4 ± 0.5 ^(d)
PCB 31 (2,4',5'-Trichlorobiphenyl) ^(f,g)	14.0 ± 0.5 ^(d)
PCB 44 (2,2',3,5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	18.1 ± 1.9 ^(c)
PCB 52 (2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	21.8 ± 1.9 ^(c)
PCB 56 (2,3,3',4'-Tetrachlorobiphenyl) ^(e,f,g)	4.42 ± 0.28 ^(d)
PCB 70 (2,3',4',5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	13.1 ± 1.2 ^(c)
PCB 74 (2,4,4',5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	5.22 ± 0.51 ^(c)
PCB 87 (2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	16.6 ± 0.8 ^(c)
PCB 92 (2,2',3,5,5'-Pentachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	5.48 ± 0.72 ^(d)
PCB 95 (2,2',3,5',6'-Pentachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	22.7 ± 2.6 ^(d)
PCB 99 (2,2',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	11.6 ± 0.4 ^(c)
PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	29.8 ± 2.3 ^(d)
PCB 105 (2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	13.2 ± 1.4 ^(d)
PCB 107 (2,3,3',4,5'-Pentachlorobiphenyl) ^(e,f,g)	4.14 ± 0.47 ^(d)
PCB 110 (2,3,3',4',6'-Pentachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	28.1 ± 3.7 ^(c)
PCB 118 (2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	26.3 ± 1.7 ^(c)
PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	27.6 ± 2.1 ^(c)
PCB 146 (2,2',3,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	4.89 ± 0.38 ^(c)
PCB 149 (2,2',3,4',5',6'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	24.4 ± 1.9 ^(c)
PCB 151 (2,2',3,5,5',6'-Hexachlorobiphenyl) ^(f,g,h)	6.92 ± 0.64 ^(d)
PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	40.2 ± 1.8 ^(c)
132 (2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	
PCB 158 (2,3,3',4,4',6'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	4.50 ± 0.43 ^(c)
PCB 163 (2,3,3',4',5,6'-Hexachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	7.2 ± 1.2 ^(c)
PCB 170 (2,2',3,3',4,4',5'-Heptachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	8.8 ± 1.0 ^(c)
PCB 174 (2,2',3,3',4,5,6'-Heptachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	8.83 ± 0.47 ^(c)
PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl) ^(e,f,h)	18.4 ± 3.2 ^(d)
PCB 183 (2,2',3,4,4',5',6'-Heptachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	5.27 ± 0.39 ^(c)
PCB 187 (2,2',3,4',5,5',6'-Heptachlorobiphenyl) ^(e,f,g,h)	11.3 ± 1.4 ^(c)
PCB 206 (2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonachlorobiphenyl) ^(e,h)	3.81 ± 0.13 ^(d)

^(a) PCB congeners are numbered according to the scheme proposed by Ballschmiter and Zell [15] and later revised by Schulte and Maisch [16] to conform with IUPAC rules; for the specific congeners mentioned in this SRM, only PCB 107 and PCB 201 (see Table 6) are different in the numbering systems. Under the Ballschmiter and Zell numbering system, the IUPAC PCB 107 is listed as PCB 108 and the IUPAC PCB 201 is listed as PCB 200.

^(b) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(c) Certified values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(d) Certified values are unweighted means of the results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(e) GC-ECD (I) on a relatively non-polar proprietary phase after PFE extraction with DCM.

^(f) GC/MS (I) on a relatively non-polar proprietary phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (I).

^(g) GC/MS (II) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(h) GC/MS (III) on a 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

⁽ⁱ⁾ PCB 153 is the primary component with PCB 132 contributing at most 10 % to the concentration based on the data from method GC/MS (II).

Table 3. Certified Concentrations for Selected Chlorinated Pesticides in SRM 2585

	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(a) µg/kg	
4,4'-DDE ^(d,e,f,g)	261	± 2 ^(b)
4,4'-DDD ^(d,f)	27.3	± 0.8 ^(c)
2,4'-DDT ^(d,f)	44.5	± 3.9 ^(c)
4,4'-DDT ^(d,f,g)	111	± 23 ^(c)

^(a) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(b) Certified values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence) except for 4,4'-DDE with a coverage factor of 10, calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(c) Certified values are unweighted means of the results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(d) GC-ECD (I) on a relatively non-polar proprietary phase after PFE extraction with DCM.

^(e) GC/MS (I) on a relatively non-polar proprietary phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (I).

^(f) GC/MS (II) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(g) GC/MS (III) on a 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

Table 4. Certified Concentrations for Selected PBDE Congeners in SRM 2585

PBDE	Congener ^(a)	Mass Fraction (dry-mass basis) µg/kg
PBDE 17	(2,2',4-Tribromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	11.5 ± 1.2 ^(b)
PBDE 28 ^(g)	(2,4,4'-Tribromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	46.9 ± 4.4 ^(b)
PBDE 33	(2',3,4-Tribromodiphenyl Ether)	
PBDE 47	(2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	497 ± 46 ^(b)
PBDE 49	(2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e)	53.5 ± 4.2 ^(b)
PBDE 85	(2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	43.8 ± 1.6 ^(b)
PBDE 99	(2,2',4,4',5'-Pentabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	892 ± 53 ^(b)
PBDE 100	(2,2',4,4',6'-Pentabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	145 ± 11 ^(b)
PBDE 138	(2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	15.2 ± 2.0 ^(b)
PBDE 153	(2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	119 ± 1 ^(b)
PBDE 154	(2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl Ether) ^(d,e)	83.5 ± 2.0 ^(b)
PBDE 155	(2,2',4,4',6,6'-Hexabromodiphenyl Ether) ^(d,e)	3.94 ± 0.34 ^(b)
PBDE 183	(2,2',3,4,4',5',6'-Heptabromodiphenyl Ether) ^(c,d,e,f)	43.0 ± 3.5 ^(b)
PBDE 203	(2,2',3,4,4',5,6',6'-Octabromodiphenyl Ether) ^(c,e)	36.7 ± 6.4 ^(b)
PBDE 206	(2,2',3,3',4,4',5,5',6'-Nonabromodiphenyl Ether) ^(c,e)	271 ± 42 ^(b)
PBDE 209	(Decabromodiphenyl Ether) ^(c,e,f)	2510 ± 190 ^(b)

^(a) PBDE congeners are numbered according to IUPAC rules.

^(b) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture. Certified values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence) except for PBDE 153 with a coverage factor of 10, calculated by combining a between-source variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(c) GC/NCI-MS (I) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

^(d) GC/EI-MS (I) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM (same extracts as GC/NCI-MS(I)).

^(e) GC/EI-MS (II) on a 60 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

^(f) GC/NCI-MS (II) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with DCM.

^(g) Using the 15 m column, PBDE 28 and 33 coelute; however, using the 60 m column, the two isomers are separated. Based on the data from the 60 m column, the concentration of PBDE 33 is less than the detection limit of 2.2 µg/kg.

^(h) Certified values are unweighted means of the results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [23] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

Table 5. Reference Concentrations for Selected PAHs in SRM 2585

	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(a) µg/kg	
1-Methylnaphthalene ^(d,e,f)	150	± 37 ^(b)
2-Methylnaphthalene ^(d,e,f)	227	± 20 ^(b)
Biphenyl ^(e,f,g)	88	± 21 ^(b)
Retene ^(d)	588	± 34 ^(c)
1,7-Dimethylphenanthrene ^(f,g)	219	± 19 ^(b)
1-Methylfluoranthene ^(d,f,h)	94	± 11 ^(b)
3-Methylfluoranthene ^(d,f,h)	235	± 67 ^(b)
8-Methylfluoranthene ^(d)	132	± 7 ^(c)
4-Methylpyrene ^(d,f,h)	235	± 27 ^(b)
2-Methylpyrene ^(d)	345	± 10 ^(c)
1-Methylpyrene ^(d,f,h)	209	± 69 ^(b)
3-Methylchrysene ^(d,f,h)	146	± 18 ^(b)
2-Methylchrysene ^(d)	181	± 4 ^(c)
6-Methylchrysene ^(d,f)	88	± 14 ^(b)
4-Methyl- and 1-Methylchrysene ^(d)	94.8	± 4.8 ^(c)
9-Methyl- and 3-Methylbenz[a]anthracene ^(d)	92.3	± 2.5 ^(c)
6-Methyl- and 1-Methylbenz[a]anthracene ^(d)	155	± 5 ^(c)
Anthanthrene ^(f,g,i)	91	± 27 ^(b)
Dibenzo[<i>b,e</i>]fluoranthene ^(f,g,i)	59.6	± 7.5 ^(b)
Naphtho[1,2- <i>b</i>]fluoranthene ^(f,g,i)	312	± 10 ^(b)
Naphtho[1,2- <i>k</i>] and naphtho[2,3- <i>j</i>]fluoranthene ^(f,g,i)	382	± 18 ^(b)
Naphtho[2,3- <i>b</i>]fluoranthene ^(f,g,i)	93	± 30 ^(b)
Naphtho[2,3- <i>k</i>]fluoranthene ⁽ⁱ⁾	24.7	± 1.2 ^(c)
Dibenzo[<i>a,k</i>]fluoranthene ^(f,i)	14.3	± 3.4 ^(b)
Dibenzo[<i>j,l</i>]fluoranthene ^(f,g,i,j)	260	± 26 ^(k)
Dibenzo[<i>a,l</i>]pyrene ^(f,g,i)	42.3	± 3.1 ^(b)
Naphtho[2,3- <i>k</i>]fluoranthene and Naphtho[1,2- <i>a</i>]pyrene ^(f,g,i)	44.3	± 1.9 ^(b)
Naphtho[2,3- <i>e</i>]pyrene ^(f,g,i)	145	± 29 ^(b)
Naphtho[2,1- <i>a</i>]pyrene ^(f,g,i,j)	379	± 47 ^(k)
Dibenzo[<i>e,l</i>]pyrene ^(f,g,i,j)	208	± 14 ^(k)
Benzo[<i>b</i>]perylene ^(g,i)	103	± 24 ^(b)
Dibenzo[<i>a,i</i>]pyrene ^(g,i)	105	± 11 ^(b)
Dibenzo[<i>a,h</i>]pyrene ^(f)	20.9	± 0.7 ^(c)

^(a) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(b) Reference values are unweighted means of the results from two or three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(c) Reference values are the means of results obtained by NIST using one analytical technique. The expanded uncertainty, U , is calculated as $U = k u_c$, where u_c is one standard deviation of the analyte mean, and the coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the associated degrees of freedom and 95 % confidence level for each analyte.

^(d) GC/MS (IIa) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(e) GC/MS (IIIa) on a relatively non-polar proprietary phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(f) GC/MS (IV) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(g) GC/MS (Ia) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE with DCM.

^(h) GC/MS (IIb) on a liquid crystalline phase after PFE with DCM.

⁽ⁱ⁾ GC/MS (Ib) on a liquid crystalline phase after PFE with DCM.

^(j) GC/MS (IIIb) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(k) Reference values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

Table 6. Reference Concentrations for Selected PCB Congeners in SRM 2585

PCB Congener ^(a)	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(b) µg/kg
PCB 49 (2,2',4,5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(f,g,h,i)	16.4 ± 3.3 ^(c)
PCB 63 (2,3,4',5'-Tetrachlorobiphenyl) ^(f)	6.69 ± 0.26 ^(d)
PCB 66 (2,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl) ^(g,h,i)	8.5 ± 1.9 ^(e)
PCB 121 (2,3',4,5',6-Pentachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	18.7 ± 0.4 ^(d)
PCB 128 (2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphenyl) ^(h,i)	8.1 ± 1.6 ^(e)
PCB 177 (2,2',3,3',4,5,6-Heptachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	5.50 ± 0.44 ^(d)
PCB 178 (2,2',3,3',5,5',6'-Heptachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	2.17 ± 0.16 ^(d)
PCB 185 (2,2',3,4,5,5',6-Heptachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	5.32 ± 0.39 ^(d)
PCB 193 (2,3,3',4',5,5',6-Heptachlorobiphenyl) ^(f)	1.23 ± 0.070 ^(d)
PCB 194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphenyl) ^(f,i)	4.47 ± 0.76 ^(e)
PCB 199 (2,2',3,3',4,5,6,6'-Octachlorobiphenyl) ⁽ⁱ⁾	5.81 ± 0.38 ^(d)
PCB 209 Decachlorobiphenyl ^(f)	2.14 ± 0.11 ^(d)

^(a) PCB congeners are numbered according to the scheme proposed by Ballschmiter and Zell [15] and later revised by Schulte and Malisch [16] to conform with IUPAC rules; for the specific congeners mentioned in this SRM, only PCB 201 and PCB 107 (see Table 2) are different in the numbering systems. Under the Ballschmiter and Zell numbering system, the IUPAC PCB 201 is listed as PCB 200 and the IUPAC PCB 107 is listed as PCB 108.

^(b) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(c) Reference values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), calculated by combining a between-method variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(d) Reference values are the means of results obtained by NIST using one analytical technique. The expanded uncertainty, U , is calculated as $U = k u_c$, where u_c is one standard deviation of the analyte mean, and the coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the associated degrees of freedom and 95 % confidence level for each analyte.

^(e) Reference values are unweighted means of the results from two to three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(f) GC-ECD (I) on a relatively non-polar proprietary phase after PFE extraction with DCM.

^(g) GC/MS (I) on a relatively non-polar proprietary phase; same extracts analyzed as in GC-ECD (I).

^(h) GC/MS (II) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

⁽ⁱ⁾ GC/MS (III) on a 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

Table 7. Reference Concentrations for Selected Chlorinated Pesticides in SRM 2585

	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(a) (µg/kg)	
<i>cis</i> -Chlordane ^(d,e,f)	174	± 45 ^(b)
<i>trans</i> -Chlordane ^(d,e,f)	277	± 96 ^(b)
<i>cis</i> -Nonachlor ^(f)	28.0	± 0.6 ^(c)
<i>trans</i> -Nonachlor ^(d,e,f)	130	± 38 ^(b)
Heptachlor ^(d,f)	166	± 34 ^(b)
Heptachlor Epoxide ^(f)	11.3	± 0.6 ^(c)
Dieldrin ^(d,f)	88	± 21 ^(b)
<i>gamma</i> -HCH ^(d)	4.06	± 0.55 ^(c)
Mirex ^(d)	6.89	± 0.25 ^(c)
Pentachlorobenzene ^(f)	20.9	± 1.6 ^(c)

^(a) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(b) Reference values are unweighted means of the results from two to three analytical methods. The uncertainty listed with the value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(c) Reference values are the means of results obtained by NIST using one analytical technique. The expanded uncertainty, U , is calculated as $U = k u_c$, where u_c is one standard deviation of the analyte mean, and the coverage factor, k , is determined from the Student's t -distribution corresponding to the associated degrees of freedom and 95 % confidence level for each analyte.

^(d) GC-ECD (I) on a relatively non-polar proprietary phase after PFE extraction with DCM.

^(e) GC/MS (II) on a 50 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with 50 % hexane/50 % acetone mixture.

^(f) GC/MS (III) on a 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

Table 8. Reference Concentrations for Selected PBDE Congeners in SRM 2585

PBDE Congener ^(a)	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(b) (µg/kg)
PBDE 66 (2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether) ^(d,e,f,g)	29.5 ± 6.2 ^(c)
PBDE 75 (2,4,4',6-Tetrabromodiphenylether) ^(e,f)	4.5 ± 1.2 ^(b)
PBDE 190 (2,3,3',4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether) ^(d,g)	5.1 ± 2.9 ^(b)

^(a) PBDE congeners are numbered according to the IUPAC rules.

^(b) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(c) Reference values are weighted means of the results from four analytical methods [14]. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2 (approximately 95 % confidence), calculated by combining a between-source variance incorporating inter-method bias with a pooled within-source variance following the ISO and NIST Guides [2].

^(d) GC/NCI-MS (I) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

^(e) GC/EI-MS (I) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM (same extracts as GC/NCI-MS(I)).

^(f) GC/EI-MS (II) on a 60 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after PFE extraction with DCM.

^(g) GC/NCI-MS (II) on a 15 m 5 % phenyl-substituted methylpolysiloxane phase after Soxhlet extraction with DCM.

^(h) Reference values are unweighted means of the results from two analytical methods. The uncertainty listed with each value is an expanded uncertainty about the mean, with coverage factor 2, calculated by combining a between-method variance [13] with a pooled, within-method variance following the ISO and NIST Guides [2].

Table 9. Information Concentrations for Selected PBDE Congeners in SRM 2585^(a)

PBDE Congener ^(b)	Mass Fraction (dry-mass basis) ^(c) (µg/kg)
PBDE 25 (2,3',4-Tribromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 30 (2,4,6-Tribromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 71 (2,3',4',6-Tetrabromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 116 (2,3,4,5,6-Pentabromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 119 (2,3',4,4',6-Pentabromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 156 (2,3,3',4,4',5-Hexabromodiphenyl Ether)	< 0.2
PBDE 181 (2,2',3,4,4',5,6-Heptabromodiphenyl Ether)	< 0.3
PBDE 191 (2,3,3',4,4',5',6-Heptabromodiphenyl Ether)	< 0.3
PBDE 205 (2,3,3',4,4',5,5',6-Octabromodiphenyl Ether)	< 0.5

^(a) Concentrations reported on dry-mass basis; material as received contains approximately 2.1 % moisture.

^(b) PBDE congeners are numbered according to the IUPAC rules.

^(c) The information values are from the method detection limits using a signal to noise value = 100 for method GC/NCI-MS (I).

REFERENCES

- [1] May, W.; Parris, R.; Beck, C.; Fassett, J.; Greenberg, R.; Guenther, F.; Kramer, G.; Wise, S.; Gills, T.; Colbert, J.; Gettings, R.; MacDonald, B.; *Definitions of Terms and Modes Used at NIST for Value-Assignment of Reference Materials for Chemical Measurements*; NIST Special Publication 260-136, U.S. Government Printing Office: Washington, DC (2000); available at <http://ts.nist.gov/MeasurementServices/ReferenceMaterials/upload/SP260-136.PDF>.
- [2] JCGM 100:2008; *Evaluation of Measurement Data – Guide to the Expression of in Measurement* (ISO GUM 1995 with Minor Corrections); Joint Committee for Guides in Metrology (2008); available at http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf; see also Taylor, B.N.; Kuyatt, C.E.; *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; U.S. Government Printing Office: Washington, DC (1994); available at <http://physics.nist.gov/Pubs/>.
- [3] SRM 2583, *Trace Elements in Indoor Dust Nominal 90 mg/kg Lead*; NIST, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD (1998).
- [4] SRM 2584, *Trace Elements in Indoor Dust Nominal 1 % Lead*; NIST, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD (1999).
- [5] Poster, D.L.; Schantz, M.M.; Kucklick, J.R.; Lopez de Alda, M.J.; Porter, B.J.; Pugh, R.; Wise, S.A.; *Three New Mussel Tissue Standard Reference Materials (SRMs) for the Determination of Organic Contaminants*; *Anal. Bioanal. Chem.*; Vol. 378, pp. 1213–1231 (2004).
- [6] Wise, S.A.; Poster, D.L.; Schantz, M.M.; Kucklick, J.R.; Sander, L.C.; Lopez de Alda, M.; Schubert, P.; Parris, R.M.; Porter, B.J.; *Two New Marine Sediment Standard Reference Materials (SRMs) for the Determination of Organic Contaminants*; *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 378, pp. 1251–1264 (2004).
- [7] Schantz, M.M.; Benner, B.A., Jr.; Hays, M.J.; Kelly, W.R.; Vocke, R.D., Jr.; Demiralp, R.; Greenberg, R.R.; Schiller, S.B.; Lauenstein, G.G.; Wise, S.A.; *Certification of Standard Reference Material (SRM) 1941a, Organics in Marine Sediment*; *Fresenius' J. Anal. Chem.*, Vol. 352, pp. 166–173 (1995).
- [8] Wise, S.A.; Sander, L.C.; Schantz, M.M.; Hays, M.J.; Benner, B.A., Jr.; *Recertification of Standard Reference Material (SRM) 1649, Urban Dust, for the Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)*; *Polycyclic Aromat. Compd.*, Vol. 13, pp. 419–456 (2000).
- [9] Schantz, M.M.; Nichols, J.J.; Wise, S.A.; *Evaluation of Pressurized Fluid Extraction for the Extraction of Environmental Matrix Reference Materials*; *Anal. Chem.*, Vol. 69, pp. 4210–4219 (1997).
- [10] Schantz, M.M.; Koster, B.J.; Oakley, L.M.; Schiller, S.B.; Wise, S.A.; *Certification of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Chlorinated Pesticides in a Whale Blubber Standard Reference Material*; *Anal. Chem.*, Vol. 67, pp. 901–910 (1995).
- [11] Poster, D.L.; Schantz, M.M.; Wise, S.A.; Vangel, M.G.; *Analysis of Urban Particulate Standard Reference Materials for the Determination of Chlorinated Organic Contaminants and Additional Chemical and Physical Properties*; *Fresenius' J. Anal. Chem.*, Vol. 363, pp. 380–390 (1999).
- [12] Poster, D.L.; Kucklick, J.R.; Schantz, M.M.; Porter, B.J.; Leigh, S.D.; Wise, S.A.; *Determination of Polychlorinated Biphenyl Congeners and Chlorinated Pesticides in a Fish Tissue Standard Reference Material*; *Anal. Bioanal. Chem.*, Vol. 375, pp. 223–241 (2003).
- [13] Levenson, M.S.; Banks, D.L.; Eberhardt, K.R.; Gill, L.M.; Guthrie, W.F.; Liu, H.K.; Vangel, M.G.; Yen, J.H.; Zhang, N.F.; *An Approach to Combining Results from Multiple Methods Motivated by the ISO GUM*; *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, Vol. 105, pp. 571–579 (2000).
- [14] Ruhkin, A.L.; Vangel, M.G.; *Estimation of a Common Mean and Weighted Means Statistics*; *J. Am. Statist. Assoc.*, Vol. 93, pp. 303–308 (1998).
- [15] Ballschmiter, K.; Zell, M.; *Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gas Chromatography – Composition of Technical Aroclor- and Clophen-PCB Mixtures*; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, Vol. 302, pp. 20–31 (1980).
- [16] Schulte E.; Malisch, R.; *Calculation of the Real PCB Content in Environmental Samples. I. Investigation of the Composition of Two Technical PCB Mixtures*; *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, Vol. 314, pp. 545–551 (1983).

Certificate Revision History: 06 January 2010 (This certificate has been revised to indicate a specific temperature in the "Notice and Warning to Users" section); 20 December (Original certificate date).
--

Users of this SRM should ensure that the certificate in their possession is current. This can be accomplished by contacting the SRM Program at: telephone (301) 975-2200; fax (301) 926-4751; e-mail srminfo@nist.gov; or via the Internet at <http://www.nist.gov/srm>.

Annexe 4

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse

Tableau 22 : Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
Dichlorvos-185_109	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,5	21,3	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	4,75	7,8	<2	vérifiée
			250					
Dichlorvos-220_185	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,2	17,4	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,6	6,1	<2	vérifiée
			250					
DMP-163_133	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,94	8,4	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,83	2,9	<2	vérifiée
			250					
DMP-194_163	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,89	7,5	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,7	2,8	<2	vérifiée
			250					
Acenaphtene-153_152	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,0	19,0	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,43	5,5	<2	vérifiée
			250					
Acenaphtene-154_153	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,82	16,9	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,31	5,3	<2	vérifiée
			250					
DEP-177_149	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	6,57	6,7	<2	vérifiée
			200					
			500	30	12,02	2,4	<2	vérifiée
			2000					
DEP-222_176	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	10,74	11,2	<2	vérifiée
			200					
			500	30	14,74	2,9	<2	vérifiée
			2000					
Tributylphosphate-211_99	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,58	4,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,26	2,1	<2	vérifiée
			250					
Tributylphosphate-155_99	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,65	4,9	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,26	2,1	<2	vérifiée
			250					
Fluorene-166_165	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,28	11,0	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,44	4,0	<2	vérifiée
			250					
Fluorene-166_165	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	625	30	0,08	0,01	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
Diazinon-304_162	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,14	8,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,93	3,2	<2	vérifiée
			250					
Diazinon-179_137	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,6	4,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,13	1,8	<2	vérifiée
			250					
a-HCH-219_181	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,45	10,0	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,88	3,6	<2	vérifiée
			100					
a-HCH-219_183	5 à 250 quadratique Conforme	5	250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
			5	50	0,45	10,3	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,63	2,5	<2	vérifiée
Atrazine-215_173	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	100					
			12,5	50	1,12	8,5	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,77	3,0	<2	vérifiée
Atrazine-215_200	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	250					
			12,5	50	1,05	8,1	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,05	3,3	<2	vérifiée
Galaxolide-243_213	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	62,5					
			12,5	50	0,58	4,6	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,15	1,9	<2	vérifiée
Galaxolide-258_243	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	250					
			12,5	50	0,75	6,0	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,05	1,7	<2	vérifiée
g-HCH-219_183	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	62,5					
			12,5	50	0,77	6,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,33	2,2	<2	vérifiée
g-HCH-219_181	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	250					
			12,5	50	1,64	4,5	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,3	6,0	<2	vérifiée
Tonalide-258_187	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	62,5					
			12,5	50	1,17	9,3	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,32	2,6	<2	vérifiée
			250					
			62,5	30	0,04	0,01	<2	vérifiée
			12,5	50	0,07	0,01	<2	vérifiée
			62,5	30	0,06	0,01	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
Tonalide-258_243	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,58	4,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,13	1,9	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,04	0,01	<2	vérifiée
DiBP-149_121	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	8,51	7,8	<2	vérifiée
			200					
			500	30	10,53	2,2	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,42	0,01	<2	vérifiée
DiBP-223_149	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	10,24	2,7	<2	vérifiée
			200					
			500	30	13,06	2,7	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,51	0,01	<2	vérifiée
Phenanthrene-152_126	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,07	18,3	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,91	5,3	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée
Phenanthrene-178_152	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,83	7,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,57	2,7	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,05	0,01	<2	vérifiée
Anthracene-152_126	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,96	16,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,26	5,9	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,11	0,02	<2	vérifiée
Anthracene-178_152	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,82	6,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,81	3	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,05	0,01	<2	vérifiée
PCB31-256_186	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,41	8,6	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,56	2,3	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,02	0,01	<2	vérifiée
PCB31-256_221	5 à 250 quadratique Conforme	10	5	50	1,39	28,5	<2	non vérifiée
			10	50	0,85	9,9	<2	vérifiée
			25	30	2,18	9,3	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,08	0,03	<2	vérifiée
PCB28-256_221	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	1,04	20,5	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,78	3,8	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
PCB28-256_186	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,21	4,3	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,32	1,3	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,01	0,005	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
Heptachlore-272_237	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,49	10,7	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,94	4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
Heptachlore-274_239	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,67	14,5	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,85	3,4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
DBP-149_121	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	7,47	7	<2	vérifiée
			200					
			500	30	10,8	2,4	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,43	0,01	<2	vérifiée
DBP-223_149	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	7,22	7	<2	vérifiée
			200					
			500	30	8,6	2	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,34	0,01	<2	vérifiée
PCB52-292_257	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,34	6,7	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,89	4,2	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
PCB52-292_222	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,47	11	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,77	3,1	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
Metolachlore-238_133	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,52	4,6	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	0,47	0,9	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,02	0,004	<2	vérifiée
Metolachlore-238_162	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,59	4,5	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,2	1,9	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,05	0,01	<2	vérifiée
Chlorpyrifos-ethyl-314_286	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,82	6,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,19	2,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,04	0,01	<2	vérifiée
Chlorpyrifos-ethyl-314_258	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,9	6,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,97	3,3	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,06	0,01	<2	vérifiée
DMEP-104_76	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,71	12,9	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,38	4,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
DMEP-207_59	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,38	19,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	4,35	7,2	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,14	0,02	<2	vérifiée
			12,5	50	1,04	8,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,79	3,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,07	0,01	<2	vérifiée
			12,5	50	2,64	26,2	<2	non vérifiée
			25	50	8,7	1,82	<2	vérifiée
Aldrin-263_228	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	62,5	30	4,9	9,6	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,15	0,01	<2	vérifiée
			5	50	0,64	15,1	<2	vérifiée
PCB101-326_256	5 à 250 quadratique Conforme	5	10					
			25	30	0,9	3,7	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,02	<2	vérifiée
PCB101-326_291	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,54	10,6	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,84	4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,04	0,01	<2	vérifiée
			12,5	50	1,41	11,6	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,98	3,3	<2	vérifiée
Oxadiazon-302_175	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	250					
			625	30	0,08	0,01	<2	vérifiée
			12,5	50	1,4	12,0	<2	vérifiée
			25					
Oxadiazon-344_258	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	62,5	30	2,51	4,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée
			12,5	50	1,49	12,1	<2	vérifiée
Fluoranthene-202_201	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	25					
			62,5	30	2,5	4,2	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,09	0,02	<2	vérifiée
Fluoranthene-202_175	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,64	13,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,65	5,9	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,13	0,02	<2	vérifiée
			5	50	0,98	24,2	<2	vérifiée
			10					
			25	30	1,55	6,9	<2	vérifiée
Trans-chlordane-373_266	5 à 250 quadratique Conforme	5	100					
			250	30	0,05	0,02	<2	vérifiée
			5	50	1,27	27,4	<2	non vérifiée
			10	50	0,73	7,7	<2	vérifiée
Trans-chlordane-373_337	5 à 250 quadratique Conforme	10	25	30	1,27	5	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,07	0,03	<2	vérifiée
			5	50				

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
Cis-chlordane-373_337	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,88	17	<2	vérifiée
			10					
			25	30	1,9	8,4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,06	0,02	<2	vérifiée
Cis-chlordane-373_266	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,87	17	<2	vérifiée
			10					
			25	30	1,95	8,2	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,06	0,03	<2	vérifiée
Alpha-endosulfan-241_206	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,84	14,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,89	5,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,12	0,02	<2	vérifiée
Alpha-endosulfan-195_159	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,48	20,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,97	6,5	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,14	0,02	<2	vérifiée
4,4'-DDE-246_176	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,49	11,9	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,77	3,4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
4,4'-DDE-317_248	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,34	6,9	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,55	2,2	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,02	0,01	<2	vérifiée
Pyrene-202_201	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,13	8,9	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	1,78	3,1	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,07	0,01	<2	vérifiée
Pyrene-202_200	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,06	19,4	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,11	6,0	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,11	0,02	<2	vérifiée
Dieldrin-276_206	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	2,75	27,1	<2	non vérifiée
			25	50	2,65	10,2	<2	vérifiée
			62,5	30	4,66	9,6	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,2	0,04	<2	vérifiée
Dieldrin-276_241	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,77	14	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	3,61	5,7	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,14	0,02	<2	vérifiée
PCB77-292_222	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,64	13,1	<2	vérifiée
			10					
			25	30	1,15	4,7	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,04	0,02	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
PCB77-220_150	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,5	11,4	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,91	3,6	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
Endrin-263_191	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	4,77	40,9	<2	non vérifiée
			25	50	2,95	14	<2	vérifiée
			62,5	30	4,37	8,3	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,21	0,04	<2	vérifiée
Endrin-263_193	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	2,5	17,5	<2	non vérifiée
			25	50	2,97	15,1	<2	vérifiée
			62,5	30	5,07	10	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,25	0,05	<2	vérifiée
PCB118-326_256	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,42	8,5	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,95	3,8	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
PCB118-326_291	5 à 250 quadratique <u>Non Conforme</u>	5	5	50	2,53	65,2	<2	non vérifiée
			10					
			25	30	4,4	18,6	<2	non vérifiée
			100					
			250	30	0,13	0,1	<2	vérifiée
PCB153-360_290	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,47	11,6	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,58	2,6	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,02	0,01	<2	vérifiée
PCB153-360_325	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,52	11,1	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,87	3,9	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée
BBP-238_104	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	5,52	36,3	<2	non vérifiée
			25	50	1,83	9,1	<2	vérifiée
			62,5	30	5,78	9,7	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,19	0,03	<2	vérifiée
BBP-238_132	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	4,99	31,6	<2	non vérifiée
			25	50	1,83	8,4	<2	vérifiée
			62,5	30	7,18	12,5	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,17	0,03	<2	vérifiée
PCB105-256_186	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,65	15,7	<2	vérifiée
			10					
			25	30	1,39	5,7	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,05	0,02	<2	vérifiée
PCB105-326_256	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,49	10,4	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,83	3,4	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude						
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude	
4,4'-DDT-235_165	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	2,93	22,9	<2	non vérifiée	
			25	50	1,58	7,4	<2	vérifiée	
			62,5	30	4,2	7,4	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,11	0,02	<2	vérifiée	
4,4'-DDT-237_165	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	3,09	23,4	<2	non vérifiée	
			25	50	0,92	4,0		vérifiée	
			62,5	30	3,87	6,6	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,12	0,02	<2	vérifiée	
PCB138-360_290	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,53	12,2	<2	vérifiée	
			10						
			25	30	0,89	4,0	<2	vérifiée	
			100						
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée	
PCB138-360_325	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,51	10,0	<2	vérifiée	
			10						
			25	30	0,58	2,4	<2	vérifiée	
			100						
			250	30	0,02	0,01	<2	vérifiée	
DEHP-149_121	100 à 5000 quadratique Conforme	200	100	50	34,6	31	<2	non vérifiée	
			200	50	5,7	3,1	<2	vérifiée	
			500	30	44,1	9,9	<2	vérifiée	
			2000						
			5000	30	1,19	0,03	<2	vérifiée	
DEHP-167_149	100 à 5000 quadratique Conforme	200	100	50	33,3	29,2	<2	non vérifiée	
			200	50	6,0	3,0	<2	vérifiée	
			500	30	40,5	9	<2	vérifiée	
			2000						
			5000	30	1,1	0,02	<2	vérifiée	
PCB126-256_186	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,83	17,5	<2	vérifiée	
			10						
			25	30	1,52	7,5	<2	vérifiée	
			100						
			250	30	0,06	0,03	<2	vérifiée	
PCB126-326_256	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,71	15	<2	vérifiée	
			10						
			25	30	1,17	5,5	<2	vérifiée	
			100						
			250	30	0,04	0,02	<2	vérifiée	
Tetramethrine-164_107	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,06	8,2	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	1,36	2,4	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,06	0,01	<2	vérifiée	
Tetramethrine-164_135	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,2	9,0	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	1,52	2,8	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,07	0,01	<2	vérifiée	
PCB180-394_324	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,56	14,1	<2	vérifiée	
			10						
			25	30	0,83	4,0	<2	vérifiée	
			100						
			250	30	0,03	0,01	<2	vérifiée	

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude					
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude
PCB180-394_359	5 à 250 quadratique Conforme	5	5	50	0,65	13,1	<2	vérifiée
			10					
			25	30	0,97	4,8	<2	vérifiée
			100					
			250	30	0,04	0,02	<2	vérifiée
Permethryn-183_153	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,24	9,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,5	4,5	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée
Permethryn-183_168	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,55	12,6	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,29	4,3	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,09	0,02	<2	vérifiée
DiNP-293_149	100 à 5000 quadratique Conforme	100	100	50	9,54	10,1	<2	vérifiée
			200					
			500	30	12,89	3	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,53	0,01	<2	vérifiée
DiNP-293_167	100 à 5000 quadratique Conforme	200	100	50	24,49	26,7	<2	non vérifiée
			200	50	32,18	15,8	<2	vérifiée
			500	30	16,67	3,5	<2	vérifiée
			2000					
			5000	30	0,56	0,01	<2	vérifiée
Cyfluthryn-226_206	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,22	10,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,71	5,4	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée
Cyfluthryn-163_127	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,39	10,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,63	4,6	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée
BDE100-566_404	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,13	20,7	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,94	5	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,13	0,02	<2	vérifiée
BDE100-566_406	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,69	14,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,22	4	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,09	0,02	<2	vérifiée
Cypermethryn-165_127	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,33	10,8	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	4,29	7,4	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,17	0,03	<2	vérifiée
Cypermethryn-181_152	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,69	14,2	<2	vérifiée
			25					
			62,5	30	2,22	4	<2	vérifiée
			250					
			625	30	0,09	0,02	<2	vérifiée

Synthèse de l'évaluation des performances des méthodes d'analyse (suite)

Molécule	Etalonnage (ng)	LQ (ng)	Exactitude						
			niveaux	EMA (%)	Incertitude	CV	EN	Exactitude	
BDE119-566_404	12,5 à 625 quadratique Conforme	25	12,5	50	2,59	23,4	<2	non vérifiée	
			25	50	1,91	7,7	<2	vérifiée	
			62,5	30	4,55	9,2	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,17	0,03	<2	vérifiée	
BDE119-566_406	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,38	13,4	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	2,12	3,5	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,1	0,02	<2	vérifiée	
BDE99-566_406	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,74	16,1	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	3,01	5,4	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,14	0,02	<2	vérifiée	
BDE99-566_404	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,27	18,2	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	3,97	8,3	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,19	0,04	<2	vérifiée	
BDE85-566_404	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,36	10	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	2,27	3,9	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,09	0,01	<2	vérifiée	
BDE85-566_406	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,92	14,2	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	3,24	5,9	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,11	0,02	<2	vérifiée	
Benzo(a)pyrene-252_250	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	0,81	6,6	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	1,54	2,8	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,07	0,01	<2	vérifiée	
Benzo(a)pyrene-126_113	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,75	13,8	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	3,25	7,8	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,13	0,02	<2	vérifiée	
Deltamethryn-181_152	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	2,01	15,3	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	4,5	7,8	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,36	0,1	<2	vérifiée	
Deltamethryn-253_172	12,5 à 625 quadratique Conforme	12,5	12,5	50	1,37	12,2	<2	vérifiée	
			25						
			62,5	30	2,6	4,5	<2	vérifiée	
			250						
			625	30	0,18	0,03	<2	vérifiée	

Annexe 5

Comparaison des limites de quantification (LQ) obtenues avec les concentrations reportées dans la littérature

Tableau 23. Comparaison des limites de quantification (LQ) obtenues avec les concentrations reportées dans la littérature.

Substances	LQ EHESP (µg/g)	Moyenne (A)	Médiane	Maxi	N	Fréq.de détection%	Lieu	Références
diethyl phthalate (DEP)	0.5	44.6	4.98 6.1	111 632.2	119 30	89 100	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
di-n-butyl phthalate (DBP)	0.5	55.6	20.1 47.0	352 141.4	119 30	98 100	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
benzyl butyl phthalate (BBP)	0.125	86.1	45.4 29.7	1310 815.7	119 30	100 100	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
di(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP)	1	775.5	340 703.4	7700 1763	101 30	100 100	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
diisobutyl phthalate (DIBP)	0.0005		1.91	39.1	119	95	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
diméthyl phthalate (DMP)	0.0625	10.8	1.5	157.9	30	97	Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
fluoranthène	0.0625		0.96	3.19	61		Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
acénaphthène	0.0625		0.05	0.26	61		Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
fluorène	0.0625		0.09	0.24	61		Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
phénanthrene	0.0625		0.96	2.11	61		Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
anthracène	0.0625		<0.2 0.07	3.05 0.21	89 61	13	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
pyrène	0.0625		1.33 0.67	39.8 2.28	89 61	96	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
benzo(a)pyrène	0.0625		0.712 0.27	18.1 1.39	119 61	85	Cape Cod, MA, US Berlin, Germany	Rudel et al., 2003 Fromme et al., 2004
52	0.025		<0.2	15.7	119	8	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
101	0.025	0.0006	0.0005	0.0022	31	81	Singapore	Tan et al., 2007
105	0.025		<0.2	16.5	119	9	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
118	0.025	0.0007	0.0003	0.0081	31	58	Singapore	Tan et al., 2007
153	0.025		<0.2	35.3	119	16	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
180	0.025	0.0003	0.0002	0.002	31	55	Singapore	Tan et al., 2007
BDE 85	0.0625	0.190	0.017	9.7	64	98	Ottawa, Canada	Wilford et al., 2005
99	0.0625	0.036	0.020	0.180	30		Birmingham, UK	Harrad et al., 2008
			0.304	22.5	89	55	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
100	0.0625	0.0056	0.0034 <0.3	0.017 3.4	30 89		Birmingham, UK Cape Cod, MA, US	Harrad et al., 2008 Rudel et al., 2003
tributyl phosphate (TBP)	0.0625	0.19 0.25		0.90 0.65	9 8	100 100	North-west Spain Spain	Garcia et al., 2007a Garcia et al., 2007b
4,4'-DDE	0.025		<0.2	0.738	119	13	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
4,4'-DDT	0.125		0.279	9.61	119	65	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
α-HCH	0.0625	0.0007	<LOD	0.0087	31	10	Singapore	Tan et al., 2007
γ-HCH (lindane)	0.0625		<0.4	1.04	119	2	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
α-chlordane	0.025		<0.3	9.97	119	39	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
γ-chlordane	0.025		<0.3	10.6	119	41	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
dieldrine	0.0625		<0.4	4.89	119	12	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
heptachlore	0.025		<0.2	0.549	119	3	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003

Substances	LQ EHESP (µg/g)	Moyenne (A)	Médiane	Maxi	N	Fréq.de détection%	Lieu	Références
chlorpyrifos	0.0625		<0.2 0.06	228 3.0	119 35	18 89	Cape Cod, MA, US Boston, MA, US	Rudel et al., 2003 Julien et al., 2007
diazinon	0.0625		<0.2 0.05	51.0 4.4	119 35	14 94	Cape Cod, MA, US Boston, MA, US	Rudel et al., 2003 Julien et al., 2007
méthyl parathion	0.0625		<0.3	0.992	119	3	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
propoxur	0.0625		<0.2	12.6	119	42	Cape Cod, MA, US	Rudel et al., 2003
cyperméthrine	0.0625		<1 0.30	172 5.2	119 35	5 60	Cape Cod, MA, US Boston, MA, US	Rudel et al., 2003 Julien et al., 2007
perméthrine	0.0625		0.92	13.1	35	100	Boston, MA, US	Julien et al., 2007
cyfluthrine	0.0625		<0.022	48.1	35	43	Boston, MA, US	Julien et al., 2007
deltaméthrine	0.0625		<0.5	7.0	35	9	Boston, MA, US	Julien et al., 2007
tetraméthrine	0.0625		<0.02	6.0	35	6	Boston, MA, US	Julien et al., 2007
HHCB	0.0625	1.3	0.7	11.4	30	63	Berlin, Germany	Fromme et al., 2004
AHTN	0.0625	1.0	0.9	3.1	30	83	Berlin, Germany	Fromme et al., 2004

Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhart H., Oddoy A., and Ruden H. Occurrence of phthalates and musk fragrances in indoor air and dust from apartments and kindergartens in Berlin (Germany). *Indoor Air* 2004 ; 14 (3) : 188-95.

Fromme H., Lahrz T., Piloty M., Gebhardt H., Oddoy A., and Rüdén H. Polycyclic aromatic hydrocarbons inside and outside of apartments in an urban area. *Sci Total Environ* 2004 ; 326 (1-3) : 143-9.

García M., Rodríguez I., and Cela R. Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples. *Analytica Chimica Acta* 2007 ; 590 (1) : 17-25.

García M., Rodríguez I., and Cela R. Microwave-assisted extraction of organophosphate flame retardants and plasticizers from indoor dust samples. *Journal of Chromatography A* 2007 ; 1152 (1-2) : 280-6.

Harrad S., Ibarra C., Abdallah MA., Boon R., Neels H., and Covaci A. Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: Causes of variability and implications for human exposure. *Environ Int* 2008 ; 34 (8) : 1170-5.

Julien R., Adamkiewicz G., Levy JI., Bennett D., Nishioka M., and Spengler JD. Pesticide loadings of select organophosphate and pyrethroid pesticides in urban public housing. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2008 ; 18 (2) : 167-74.

Rudel RA., Camann DE., Spengler JD., Korn LR., and Brody JG. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ Sci Technol* 2003 ; 37 (20) : 4543-53.

Tan J., Cheng SM., Loganath A., Chong YS., and Obbard JP. Selected organochlorine pesticide and polychlorinated biphenyl residues in house dust in Singapore. *Chemosphere* 2007 ; 68 (9) : 1675-82.

Wilford BH., Shoeib M., Harner T., Zhu J., and Jones KC. Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: implications for sources and exposure. *Environ Sci Technol* 2005 ; 39 (18) : 7027-35.

Annexe 6

Incertitudes de mesure utilisées pour estimer la conservation des composés

Tableau 24 : Incertitude de mesures utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les poussières brutes

	SRM 2585			t0		
	Moyenne	ET	CV	t0	t0 - 3ET	t0 + 3ET
DEP	8648,0	876,7	10,1	5940,7	4134,1	7747,4
Tributylphosphate	302,5	32,9	10,9	247,3	166,7	327,9
Diazinon	382,3	53,3	13,9	249,5	145,1	353,9
a-HCH	45,6	4,6	10,0	45,6	31,8	59,3
Galaxolide	1493,1	174,8	11,7	1364,5	885,3	1843,8
g-HCH	708,5	96,3	13,6	708,5	419,6	997,5
Tonalide	1761,8	209,1	11,9	1100,9	708,9	1492,9
DiBP	6732,0	525,4	7,8	13837,5	10597,5	17077,4
Phenanthrene	1796,1	282,0	15,7	1089,1	576,0	1602,1
Anthracene	172,6	20,6	11,9	119,1	76,5	161,6
Heptachlore	105,5	20,5	19,4	58,4	24,4	92,5
DBP	34134,0	2576,5	7,5	67474,3	52195,3	82753,3
PCB52	19,4	2,8	14,3	32,4	18,4	46,3
Chlorpyrifos-ethyl	237,4	57,8	24,4	166,0	44,7	287,3
Aldrin	436,7	60,3	13,8	436,7	255,9	617,5
PCB101	31,7	4,5	14,3	60,5	34,5	86,4
Fluoranthene	4434,6	542,0	12,2	2056,6	1302,5	2810,7
Trans-chlordane	325,6	69,9	21,5	172,9	61,5	284,3
Cis-chlordane	170,8	32,3	18,9	85,9	37,2	134,5
4,4'-DDE	191,8	29,8	15,6	112,5	60,0	165,0
Pyrene	3450,7	447,7	13,0	1641,5	1002,5	2280,5
Dieldrin	87,2	15,8	18,1	197,7	90,3	305,2
PCB118	27,3	4,2	15,3	46,2	24,9	67,5
PCB153	28,7	3,9	13,5	51,2	30,5	71,9
BBP	104660,0	14673,0	14,0	71713,3	41551,3	101875,3
4,4'-DDT	119,5	22,8	19,1	161,4	69,0	253,8
PCB138	29,9	4,2	14,1	57,4	33,1	81,8
DEHP	556329,6	47699,4	8,6	469039,7	348394,0	589685,4
Tetramethrine	360,2	46,7	13,0	221,6	135,5	307,7
PCB180	18,9	2,5	13,0	21,5	13,1	29,9
Permethryn	5059,7	510,3	10,1	5969,4	4163,4	7775,5
DiNP	186515,2	15680,2	8,4	161941,1	121098,4	202783,9
Cyfluthryn	3772,2	416,6	11,0	2399,9	1604,7	3195,1
BDE100	138,8	24,9	17,9	80,9	37,3	124,4
Cypermethryn	4105,9	431,4	10,5	2752,4	1884,7	3620,1
BDE99	811,6	94,0	11,6	471,4	307,6	635,2
Benzo(a)pyrene	902,5	78,2	8,7	542,2	401,2	683,2

Tableau 25 : Incertitudes de mesure utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les lingettes (essais à -18°C)

	SRM 2585			T0		
	Moyenne	ET	CV	T0	T0 - 3ET	T0 + 3ET
DEP	7791	1445	19	8832	3919	13746
Tributylphosphate	258	48	19	383	169	597
Diazinon	359	68	19	315	135	494
a-HCH			20	58	23	93
Galaxolide	1408	233	17	1834	925	2743
g-HCH			20	1029	412	1647
Tonalide	1760	334	19	1593	687	2498
DiBP	5459	1228	22	17602	5727	29477
Phenanthrene	1530	278	18	1439	656	2222
Anthracene	191	47	25	125	32	218
Heptachlore	86	16	19	65	29	102
DBP	24671	4600	19	57098	25161	89035
PCB52	21	3	14	42	24	59
Chlorpyrifos-ethyl	304	80	26	307	65	550
Aldrin			20	652	261	1043
PCB101	34	6	19	78	33	123
Fluoranthene	3438	633	18	2423	1084	3761
Trans-chlordane	308	59	19	166	71	261
Cis-chlordane	153	32	21	139	52	226
4,4'-DDE	168	34	20	116	46	186
Pyrene	2705	542	20	1834	732	2936
Dieldrin	110	23	20	227	88	366
PCB118			20	28	11	44
PCB153	25	4	18	40	19	60
PCB138	32	4	13	56	34	78
Tetramethrine	389	103	27	409	83	735
Permethryn	4109	803	20	5808	2404	9212
Cyfluthryn	3423	600	18	2958	1403	4513
BDE100	124	28	23	51	16	85
Cypermethryn	3901	906	23	3661	1110	6212
BDE99	701	181	26	610	139	1081
Benzo(a)pyrene	1286	388	30	795	76	1514

Tableau 26 : Incertitudes de mesure utilisées pour la conservation des composés pour les essais sur les lingettes (essais à 5, 20 et 35°C)

	SRM 2585			T0		
	Moyenne	ET	CV	T0	T0 - 3ET	T0 + 3ET
DEP	7791	1445	19	5635	2500	8770
Tributylphosphate	258	48	19	349	154	545
Diazinon	359	68	19	275	118	431
a-HCH			20	37	15	60
Galaxolide	1408	233	17	1592	803	2381
g-HCH			20	880	352	1408
Tonalide	1760	334	19	1332	575	2090
DiBP	5459	1228	22	14543	4732	24354
Phenanthrene	1530	278	18	1168	532	1804
Anthracene	191	47	25	75	19	130
Heptachlore	86	16	19	64	29	100
DBP	24671	4600	19	49983	22025	77940
PCB52	21	3	14	23	13	32
Chlorpyrifos-ethyl	304	80	26	231	49	413
Aldrin			20	442	177	708
PCB101	34	6	19	57	24	90
Fluoranthene	3438	633	18	2107	943	3271
Trans-chlordane	308	59	19	167	71	262
Cis-chlordane	153	32	21	86	32	141
4,4'-DDE	168	34	20	104	41	167
Pyrene	2705	542	20	1746	697	2794
Dieldrin	110	23	20	240	93	388
PCB118			20	39	16	63
PCB153	25	4	18	46	22	70
PCB138	32	4	13	40	24	55
Tetramethrine	389	103	27	278	57	499
Permethryn	4109	803	20	4537	1878	7196
Cyfluthryn	3423	600	18	2316	1098	3533
BDE100	124	28	23	61	20	102
Cypermethryn	3901	906	23	2826	857	4796
BDE99	701	181	26	405	92	717
Benzo(a)pyrene	1286	388	30	568	54	1082

Annexe 7

Résultats des essais de conservation sur les poussières brutes

Tableau 27 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes à -18°C

	t0	+ 1 mois		+ 3 mois		+ 6 mois		+ 12 mois	+ 24 mois	+ 36 mois
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)			
DEP	5941	6179	4	5621	-5	5981	1			
Tributylphosphate	247	210	-15	266	8	272	10			
Diazinon	249	247	-1	235	-6	237	-5			
a-HCH	46	40	-12	46	1	47	3			
Galaxolide	1365	1531	12	1439	5	1502	10			
g-HCH	709	694	-2	801	13	767	8			
Tonalide	1101	1297	18	1200	9	1322	20			
DIBP	13837	13269	-4	13812	0	14293	3			
Phenanthrene	1089	1075	-1	1128	4	985	-10			
Anthracene	119	124	4	129	9	107	-10			
Heptachlore	58	66	12	64	9	65	10			
DBP	67474	60956	-10	65110	-4	64862	-4			
PCB52	32	38	18	33	2	30	-8			
Chlorpyrifos-ethyl	166	149	-10	137	-18	122	-27			
Aldrin	437	442	1	441	1	411	-6			
PCB101	60	66	8	71	17	60	-1			
Fluoranthene	2057	1838	-11	2350	14	2042	-1			
Trans-chlordane	173	188	9	174	1	156	-10			
Cis-chlordane	86	97	13	103	19	80	-7			
4,4'-DDE	113	104	-8	119	6	104	-8			
Pyrene	1642	1320	-20	1729	5	1626	-1			
Dieldrin	198	167	-15	211	7	190	-4			
PCB118	46	43	-8	49	5	36	-23			
PCB153	51	56	9	52	3	43	-16			
BBP	71713	71081	-1	72185	1	72853	2			
4,4'-DDT	161	132	-18	163	1	138	-14			
PCB138	57	55	-4	64	11	48	-16			
DEHP	469040	423314	-10	418813	-11	439240	-6			
Tetramethrine	222	142	-36	242	9	180	-19			
PCB180	21	24	12	21	-1	22	3			
Permethryn	5969	5643	-5	5772	-3	5575	-7			
DiNP	161941	157145	-3	151881	-6	153920	-5			
Cyfluthryn	2400	2092	-13	2072	-14	2314	-4			
BDE100	81	90	12	102	27	92	13			
Cypermethryn	2752	2440	-11	2311	-16	2529	-8			
BDE99	471	452	-4	483	2	456	-3			
Benzo(a)pyrene	542	483	-11	547	1	485	-11			

Les essais à partir de 12 mois se poursuivent.

Tableau 28 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 5°C

	t0		+ 7 jours		+15 jours		+ 1 mois		+ 3 mois		+ 6 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	
DEP	5941	5415	-9	5341	-10	5812	-2	4339	-27	4280	-28	
Tributylphosphate	247	243	-2	217	-12	205	-17	213	-14	269	9	
Diazinon	249	276	10	263	5	227	-9	171	-32	180	-28	
a-HCH	46	43	-5	40	-11	33	-27	25	-46	25	-45	
Galaxolide	1365	1411	3	1331	-2	1387	2	988	-28	1061	-22	
g-HCH	709	734	4	760	7	599	-15	454	-36	511	-28	
Tonalide	1101	1192	8	1130	3	1175	7	795	-28	962	-13	
DiBP	13837	14056	2	14096	2	12292	-11	11558	-16	11457	-17	
Phenanthrene	1089	1115	2	1044	-4	905	-17	756	-31	739	-32	
Anthracene	119	128	7	118	-1	118	-1	97	-18	106	-11	
Heptachlore	58	55	-6	56	-4	56	-5	37	-36	34	-42	
DBP	67474	72318	7	68458	1	59172	-12	59036	-13	54495	-19	
PCB52	32	33	1	33	1	34	5	22	-31	21	-37	
Chlorpyrifos-ethyl	166	184	11	184	11	192	16	166	0	143	-14	
Aldrin	437	409	-6	455	4	366	-16	244	-44	251	-43	
PCB101	60	63	4	69	13	69	14	45	-25	43	-29	
Fluoranthene	2057	1938	-6	2097	2	1879	-9	1749	-15	1326	-36	
Trans-chlordane	173	213	23	207	20	209	21	109	-37	113	-35	
Cis-chlordane	86	105	22	100	17	97	13	63	-27	59	-31	
4,4'-DDE	113	114	2	113	0	106	-5	86	-23	75	-33	
Pyrene	1642	1570	-4	1956	19	1543	-6	1433	-13	979	-40	
Dieldrin	198	212	7	232	17	202	2	158	-20	138	-30	
PCB118	46	50	8	56	22	49	6	33	-29	30	-35	
PCB153	51	56	10	62	21	59	15	43	-16	37	-28	
BBP	71713	82811	15	72633	1	74659	4	62082	-13	67411	-6	
4,4'-DDT	161	168	4	130	-19	163	1	182	13	80	-51	
PCB138	57	56	-2	62	8	62	8	48	-16	43	-24	
DEHP	469040	517591	10	495557	6	446472	-5	427131	-9	405206	-14	
Tetramethrine	222	189	-15	209	-6	163	-27	228	3	165	-25	
PCB180	21	26	22	25	15	28	31	18	-17	18	-17	
Permethryn	5969	5958	0	6392	7	5957	0	5564	-7	5002	-16	
DiNP	161941	166558	3	168371	4	168814	4	146054	-10	146073	-10	
Cyfluthryn	2400	2299	-4	2128	-11	2466	3	2341	-2	2154	-10	
BDE100	81	88	9	96	19	80	-1	73	-10	78	-4	
Cypermethryn	2752	2438	-11	2854	4	2641	-4	2892	5	2370	-14	
BDE99	471	504	7	454	-4	507	7	398	-16	378	-20	
Benzo(a)pyrene	542	521	-4	512	-6	520	-4	514	-5	403	-26	

Tableau 29 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 20°C

	t0	+7 jours		+15 jours		+1 mois		+2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)
DEP	5941	5893	-1	5929	0	5672	-5	4962	-16
Tributylphosphate	247	260	5	301	22	282	14	229	-7
Diazinon	249	251	1	251	0	171	-31	190	-24
a-HCH	46	45	-1	42	-7	31	-31	27	-40
Galaxolide	1365	1475	8	1471	8	1146	-16	1087	-20
g-HCH	709	770	9	742	5	547	-23	537	-24
Tonalide	1101	1338	22	1326	20	1018	-8	976	-11
DiBP	13837	13650	-1	14768	7	14073	2	12511	-10
Phenanthrene	1089	1044	-4	1008	-7	900	-17	780	-28
Anthracene	119	143	20	129	8	112	-6	115	-3
Heptachlore	58	81	38	71	22	42	-28	38	-35
DBP	67474	68096	1	71286	6	62449	-7	61636	-9
PCB52	32	35	7	32	-1	29	-11	21	-36
Chlorpyrifos-ethyl	166	223	34	173	4	151	-9	153	-8
Aldrin	437	426	-3	404	-7	320	-27	259	-41
PCB101	60	71	18	58	-4	69	15	45	-26
Fluoranthene	2057	1981	-4	1692	-18	2263	10	1184	-42
Trans-chlordane	173	189	9	149	-14	168	-3	117	-32
Cis-chlordane	86	99	15	93	8	87	1	56	-35
4,4'-DDE	113	102	-9	84	-26	109	-3	60	-47
Pyrene	1642	1496	-9	1252	-24	1768	8	821	-50
Dieldrin	198	226	14	181	-9	211	7	133	-32
PCB118	46	49	7	39	-15	49	7	26	-44
PCB153	51	61	20	46	-9	59	14	28	-46
BBP	71713	77915	9	88089	23	75465	5	71541	0
4,4'-DDT	161	204	26	183	14	159	-1	99	-39
PCB138	57	55	-4	54	-7	64	12	31	-46
DEHP	469040	467676	0	502840	7	502032	7	424556	-9
Tetramethrine	222	243	10	192	-13	247	12	121	-45
PCB180	21	24	14	15	-28	25	17	9	-56
Permethryn	5969	5856	-2	6518	9	6286	5	5156	-14
DiNP	161941	165693	2	185564	15	163652	1	152065	-6
Cyfluthryn	2400	2595	8	2884	20	2447	2	2369	-1
BDE100	81	91	12	92	14	76	-6	47	-42
Cypermethryn	2752	2581	-6	3355	22	2693	-2	2474	-10
BDE99	471	504	7	435	-8	485	3	371	-21
Benzo(a)pyrene	542	600	11	495	-28	525	-3	475	-12

Tableau 30 : Résultats des tests de conservation sur poussières brutes dans les sacs poubelle à 35°C

	t0	+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)
DEP	5941	4827	-19	4563	-23	4713	-21	4095	-31
Tributylphosphate	247	220	-11	200	-19	217	-12	185	-25
Diazinon	249	212	-15	163	-35	110	-56	123	-51
a-HCH	46	29	-37	24	-47	17	-63	14	-70
Galaxolide	1365	1280	-6	1182	-13	1005	-26	952	-30
g-HCH	709	580	-18	468	-34	347	-51	304	-57
Tonalide	1101	1126	2	1026	-7	895	-19	831	-25
DIBP	13837	11750	-15	10674	-23	10568	-24	9915	-28
Phenanthrene	1089	869	-20	786	-28	785	-28	715	-34
Anthracene	119	135	14	116	-2	116	-2	111	-7
Heptachlore	58	60	3	52	-11	34	-42	34	-42
DBP	67474	62596	-7	55062	-18	53919	-20	48248	-28
PCB52	32	28	-14	25	-21	23	-28	17	-47
Chlorpyrifos-ethyl	166	194	17	194	17	114	-31	102	-39
Aldrin	437	339	-22	264	-40	268	-39	211	-52
PCB101	60	56	-7	46	-24	55	-8	36	-41
Fluoranthene	2057	1708	-17	1371	-33	2070	1	958	-53
Trans-chlordane	173	169	-2	132	-24	141	-19	91	-47
Cis-chlordane	86	93	9	69	-20	77	-11	48	-44
4,4'-DDE	113	93	-17	73	-35	99	-12	55	-51
Pyrene	1642	1321	-20	1055	-36	1619	-1	692	-58
Dieldrin	198	215	9	159	-20	172	-13	96	-52
PCB118	46	44	-5	31	-32	44	-6	23	-51
PCB153	51	55	7	40	-23	47	-8	25	-50
BBP	71713	76522	7	78447	9	74723	4	63913	-11
4,4'-DDT	161	159	-1	146	-9	134	-17	77	-52
PCB138	57	46	-19	45	-21	57	-1	31	-46
DEHP	469040	459820	-2	458650	-2	514348	10	398459	-15
Tetramethrine	222	223	1	184	-17	249	12	117	-47
PCB180	21	22	3	18	-16	22	4	11	-49
Permethryn	5969	5896	-1	6040	1	6445	8	5233	-12
DiNP	161941	164084	1	171008	6	168969	4	145525	-10
Cyfluthryn	2400	2592	8	2559	7	2596	8	2185	-9
BDE100	81	68	-16	72	-10	77	-4	55	-32
Cypermethryn	2752	2480	-10	3226	17	2795	2	2625	-5
BDE99	471	481	2	420	-11	475	1	365	-23
Benzo(a)pyrene	542	545	1	505	-7	490	-10	436	-20

Tableau 31 : Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 5°C

	t0		+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 3 mois		+ 6 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	
DEP	5941	5380	-9	5192	-13	5834	-2	4637	-22	3201	-46	
Tributylphosphate	247	247	0	248	0	206	-17	225	-9	203	-18	
Diazinon	249	267	7	254	2	233	-7	180	-28	141	-44	
a-HCH	46	42	-7	43	-6	34	-25	30	-33	19	-57	
Galaxolide	1365	1353	-1	1253	-8	1383	1	1091	-20	866	-37	
g-HCH	709	730	3	727	3	632	-11	576	-19	417	-41	
Tonalide	1101	1179	7	1059	-4	1159	5	933	-15	727	-34	
DiBP	13837	14144	2	14378	4	13616	-2	12492	-10	12674	-8	
Phenanthrene	1089	1086	0	1022	-6	949	-13	776	-29	510	-53	
Anthracene	119	131	10	118	-1	119	0	117	-2	105	-12	
Heptachlore	58	57	-2	54	-8	57	-3	44	-25	30	-49	
DBP	67474	78008	16	62421	-7	59617	-12	57862	-14	51112	-24	
PCBS2	32	34	4	31	-4	36	11	27	-16	22	-31	
Chlorpyrifos-ethyl	166	177	7	186	12	163	-2	138	-17	156	-6	
Aldrin	437	398	-9	403	-8	351	-20	255	-42	151	-66	
PCB101	60	66	10	66	10	68	12	55	-9	49	-20	
Fluoranthene	2057	1790	-13	1905	-7	1755	-15	1898	-8	1207	-41	
Trans-chlordane	173	200	16	190	10	199	15	146	-15	119	-31	
Cis-chlordane	86	102	18	96	12	102	19	81	-6	60	-30	
4,4'-DDE	113	108	-4	105	-6	103	-8	99	-12	71	-37	
Pyrene	1642	1454	-11	1642	0	1307	-20	1402	-15	903	-45	
Dieldrin	198	202	2	209	6	180	-9	182	-8	139	-30	
PCB118	46	49	7	49	6	48	4	44	-4	30	-36	
PCB153	51	59	15	56	10	56	10	40	-22	36	-30	
BBP	71713	88281	23	66123	-8	71528	0	68720	-4	65856	-8	
4,4'-DDT	161	164	2	133	-17	159	-2	153	-5	98	-39	
PCB138	57	60	4	56	-2	58	2	46	-19	39	-33	
DEHP	469040	536215	14	437117	-7	426394	-9	396260	-16	378853	-19	
Tetramethrine	222	176	-20	197	-11	162	-27	213	-4	159	-28	
PCB180	21	28	32	22	4	27	27	18	-17	18	-18	
Permethryn	5969	5908	-1	5531	-7	5515	-8	5554	-7	5021	-16	
DiNP	161941	174220	8	155134	-4	161645	0	146452	-10	136300	-16	
Cyfluthryn	2400	2305	-4	1703	-29	2226	-7	2200	-8	2129	-11	
BDE100	81	84	3	88	8	89	11	92	14	81	1	
Cypermethryn	2752	2633	-4	2683	-3	2324	-16	2409	-12	2436	-11	
BDE99	471	486	3	468	-1	477	1	423	-10	372	-21	
Benzo(a)pyrene	542	517	-5	510	-6	483	-11	516	-5	409	-25	

Tableau 32: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 20°C

	t0		+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	
DEP	5941	5637	-5	5682	-4	5687	-4	6667	12	
Tributylphosphate	247	284	15	274	11	242	-2	237	-4	
Diazinon	249	291	16	233	-7	184	-26	199	-20	
a-HCH	46	43	-5	38	-17	33	-28	32	-30	
Galaxolide	1365	1554	14	1423	4	995	-27	1159	-15	
g-HCH	709	777	10	740	4	545	-23	639	-10	
Tonalide	1101	1412	28	1305	19	860	-22	1039	-6	
DiBP	13837	15144	9	13909	1	12119	-12	13086	-5	
Phenanthrene	1089	1062	-2	907	-17	839	-23	819	-25	
Anthracene	119	135	13	126	6	134	12	136	15	
Heptachlore	58	78	33	69	17	43	-27	55	-5	
DBP	67474	72045	7	65345	-3	65647	-3	61796	-8	
PCB52	32	36	10	34	4	24	-27	30	-6	
Chlorpyrifos-ethyl	166	213	28	238	43	105	-37	261	57	
Aldrin	437	455	4	394	-10	264	-40	290	-34	
PCB101	60	66	9	76	26	47	-23	67	11	
Fluoranthene	2057	2260	10	2265	10	1758	-15	1804	-12	
Trans-chlordane	173	176	2	204	18	132	-23	169	-2	
Cis-chlordane	86	99	15	113	32	72	-16	100	16	
4,4'-DDE	113	109	-3	129	15	93	-17	102	-9	
Pyrene	1642	1754	7	1753	7	1466	-11	1372	-16	
Dieldrin	198	214	8	225	14	183	-7	207	5	
PCB118	46	50	9	55	20	38	-18	44	-5	
PCB153	51	54	6	65	27	42	-17	52	2	
BBP	71713	85554	19	77330	8	73769	3	79900	11	
4,4'-DDT	161	209	29	273	69	213	32	262	63	
PCB138	57	56	-3	66	14	55	-4	54	-6	
DEHP	469040	507374	8	484961	3	523690	12	453668	-3	
Tetramethrine	222	274	24	264	19	269	21	248	12	
PCB180	21	25	17	26	21	24	11	23	8	
Permethryn	5969	6646	11	6078	2	6914	16	5879	-2	
DiNP	161941	184199	14	171736	6	180053	11	160241	-1	
Cyfluthryn	2400	3057	27	2809	17	2878	20	2582	8	
BDE100	81	95	17	93	15	77	-5	93	15	
Cypermethryn	2752	3568	30	3122	13	3137	14	3119	13	
BDE99	471	578	23	537	14	464	-2	494	5	
Benzo(a)pyrene	542	596	10	558	3	585	8	601	11	

Tableau 33: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans les sachets zippés à 35°C

	t0	+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)
DEP	5941	4621	-22	4667	-21	4704	-21	4581	-23
Tributylphosphate	247	243	-2	235	-5	210	-15	209	-16
Diazinon	249	219	-12	159	-36	111	-55	134	-46
a-HCH	46	28	-38	21	-54	16	-66	17	-63
Galaxolide	1365	1193	-13	1024	-25	682	-50	839	-39
g-HCH	709	591	-17	467	-34	324	-54	348	-51
Tonalide	1101	1068	-3	923	-16	563	-49	729	-34
DIBP	13837	12584	-9	11302	-18	8954	-35	9492	-31
Phenanthrene	1089	811	-25	622	-43	551	-49	609	-44
Anthracene	119	131	10	123	3	122	3	126	6
Heptachlore	58	55	-5	42	-28	22	-62	35	-41
DBP	67474	69086	2	52659	-22	44896	-33	39996	-41
PCB52	32	28	-13	25	-24	16	-52	19	-42
Chlorpyrifos-ethyl	166	208	25	227	37	123	-26	147	-12
Aldrin	437	300	-31	210	-52	122	-72	136	-69
PCB101	60	61	2	67	11	31	-49	40	-34
Fluoranthene	2057	1954	-5	1858	-10	1066	-48	1048	-49
Trans-chlordane	173	155	-11	167	-4	75	-56	105	-39
Cis-chlordane	86	84	-2	89	4	50	-42	48	-44
4,4'-DDE	113	101	-10	106	-6	59	-48	59	-47
Pyrene	1642	1526	-7	1450	-12	879	-46	786	-52
Dieldrin	198	180	-9	177	-11	120	-39	110	-44
PCB118	46	46	-1	54	18	23	-51	30	-35
PCB153	51	52	2	57	11	28	-44	35	-32
BBP	71713	86829	21	72394	1	64602	-10	66451	-7
4,4'-DDT	161	149	-8	234	45	153	-5	152	-6
PCB138	57	53	-7	60	5	38	-35	34	-40
DEHP	469040	512905	9	439224	-6	437762	-7	371716	-21
Tetramethrine	222	258	16	265	20	242	9	219	-1
PCB180	21	24	12	23	6	16	-25	18	-18
Permethryn	5969	6619	11	5614	-6	6163	3	5133	-14
DiNP	161941	185934	15	160883	-1	158247	-2	138392	-15
Cyfluthryn	2400	2996	25	2689	12	2572	7	2298	-4
BDE100	81	94	16	91	12	81	1	61	-24
Cypermethryn	2752	3144	14	3062	11	3001	9	2921	6
BDE99	471	578	23	562	19	362	-23	410	-13
Benzo(a)pyrene	542	564	4	558	3	500	-8	483	-11

Tableau 34: Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans un sachet zippé exposé à la lumière

	t0		+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	
DEP	5941	5626	-5	5466	-8	5006	-16	N.E.	NE	
Tributylphosphate	247	272	10	309	25	229	-7	N.E.	NE	
Diazinon	249	265	6	227	-9	162	-35	201	-19	
a-HCH	46	41	-10	35	-24	26	-43	29	-36	
Galaxolide	1365	1419	4	1343	-2	816	-40	1043	-24	
g-HCH	709	728	3	665	-6	484	-32	581	-18	
Tonalide	1101	1245	13	1198	9	719	-35	933	-15	
DiBP	13837	14031	1	14333	4	10925	-21	N.E.	NE	
Phenanthrene	1089	973	-11	815	-25	684	-37	731	-33	
Anthracene	119	129	9	115	-4	123	3	132	11	
Heptachlore	58	64	9	65	12	29	-51	50	-14	
DBP	67474	72216	7	64134	-5	59680	-12	57978	-14	
PCB52	32	32	-1	31	-3	20	-39	26	-19	
Chlorpyrifos-ethyl	166	182	10	184	11	144	-13	176	6	
Aldrin	437	392	-10	359	-18	190	-57	233	-47	
PCB101	60	63	4	74	22	36	-41	55	-8	
Fluoranthene	2057	2068	1	2238	9	1476	-28	1691	-18	
Trans-chlordane	173	159	-8	187	8	87	-50	156	-10	
Cis-chlordane	86	87	1	108	26	57	-34	86	0	
4,4'-DDE	113	98	-13	123	10	80	-29	90	-20	
Pyrene	1642	1627	-1	1722	5	1184	-28	1313	-20	
Dieldrin	198	172	-13	222	12	142	-28	190	-4	
PCB118	46	47	2	59	28	28	-40	44	-6	
PCB153	51	54	5	65	26	32	-38	51	0	
BBP	71713	89403	25	75976	6	67310	-6	76917	7	
4,4'-DDT	161	149	-7	309	92	158	-2	192	19	
PCB138	57	54	-6	68	17	39	-32	47	-18	
DEHP	469040	525730	12	462825	-1	483098	3	444785	-5	
Tetramethrine	222	249	12	276	24	245	11	220	-1	
PCB180	21	25	15	25	17	19	-10	23	8	
Permethryn	5969	6642	11	5810	-3	6321	6	5481	-8	
DiNP	161941	191630	18	165598	2	166372	3	159281	-2	
Cyfluthryn	2400	3082	28	2722	13	2624	9	2601	8	
BDE100	81	86	7	90	12	74	-9	88	9	
Cypermethryn	2752	3291	20	2853	4	2905	6	3005	9	
BDE99	471	552	17	561	19	419	-11	493	5	
Benzo(a)pyrene	542	524	-3	561	3	538	-1	570	5	

N.E. : Non Exploitable

Tableau 35 : Résultats des tests de conservation des poussières brutes dans un flacon brun à 20°C

	t0	+ 7 jours		+ 15 jours		+ 1 mois		+ 2 mois	
	Conc	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)	Conc	Δ Ct0 (%)
DEP	5941	6245	5	6388	8	N.E.	NE	5938	0
Tributylphosphate	247	282	14	286	16	N.E.	NE	270	9
Diazinon	249	283	14	279	12	195	-22	224	-10
a-HCH	46	49	7	51	12	36	-22	38	-17
Galaxolide	1365	1623	19	1602	17	1224	-10	1223	-10
g-HCH	709	820	16	798	13	564	-20	650	-8
Tonalide	1101	1439	31	1387	26	1124	2	1141	4
DiBP	13837	14404	4	15002	8	15282	10	14100	2
Phenanthrene	1089	1157	6	1155	6	977	-10	951	-13
Anthracene	119	138	16	136	14	103	-14	116	-2
Heptachlore	58	94	61	83	41	43	-26	57	-3
DBP	67474	71061	5	69617	3	67696	0	66307	-2
PCB52	32	38	17	31	-3	31	-5	24	-27
Chlorpyrifos-ethyl	166	212	28	215	29	141	-15	116	-30
Aldrin	437	484	11	445	2	387	-11	322	-26
PCB101	60	76	26	55	-8	65	7	45	-25
Fluoranthene	2057	2200	7	1748	-15	2433	18	1227	-40
Trans-chlordane	173	202	17	158	-9	179	3	115	-33
Cis-chlordane	86	105	22	92	8	83	-3	62	-28
4,4'-DDE	113	113	1	89	-21	115	2	69	-39
Pyrene	1642	1665	1	1324	-19	1841	12	860	-48
Dieldrin	198	230	16	217	10	219	11	125	-37
PCB118	46	54	16	41	-12	49	6	29	-36
PCB153	51	62	21	55	7	50	-1	37	-29
BBP	71713	78912	10	84179	17	76670	7	71565	0
4,4'-DDT	161	228	41	168	4	143	-11	88	-45
PCB138	57	57	-2	51	-11	61	5	33	-43
DEHP	469040	471133	0	486035	4	517548	10	432106	-8
Tetramethrine	222	238	7	198	-11	243	10	119	-46
PCB180	21	26	21	18	-15	22	2	13	-38
Permethryn	5969	6062	2	6188	4	6385	7	5528	-7
DiNP	161941	165686	2	175368	8	167872	4	152680	-6
Cyfluthryn	2400	2535	6	2498	4	2474	3	2267	-6
BDE100	81	83	3	80	-1	81	0	67	-18
Cypermethryn	2752	2390	-13	3140	14	2619	-5	2579	-6
BDE99	471	486	3	467	-1	472	0	415	-12
Benzo(a)pyrene	542	594	9	535	-1	488	-10	454	-16

N.E. : Non Exploitable

Annexe 8

Résultats des essais de conservation sur les lingettes

Tableau 36 : Résultats des tests de conservation des lingettes à -18°C

	T0	+ 1 mois		+ 3 mois		+ 6 mois	
	Conc	Conc	Δ CTO (%)	Conc	Δ CTO (%)	Conc	Δ CTO (%)
DEP	8832	7978	-10	6793	-23	5117	-42
Tributylphosphate	383	357	-7	333	-13	221	-42
Diazinon	315	366	16	320	2	285	-10
a-HCH	58	63	8	54	-8	46	-22
Galaxolide	1834	1641	-11	1618	-12	1186	-35
g-HCH	1029	866	-16	871	-15	789	-23
Tonalide	1593	1325	-17	1333	-16	1099	-31
DiBP	17602	14281	-19	14571	-17	11977	-32
Phenanthrene	1439	1420	-1	1328	-8	914	-36
Anthracene	125	152	22	141	13	123	-1
Heptachlore	65	60	-7	51	-22	89	36
DBP	57098	49368	-14	47765	-16	46328	-19
PCB52	42	44	6	39	-6	25	-41
Chlorpyrifos-ethyl	307	279	-9	236	-23	233	-24
Aldrin	652	499	-23	460	-29	360	-45
PCB101	78	65	-16	55	-29	55	-30
Fluoranthene	2423	2393	-1	2197	-9	1688	-30
Trans-chlordane	166	152	-8	117	-30	132	-21
Cis-chlordane	139	132	-5	85	-39	82	-41
4,4'-DDE	116	86	-26	81	-30	76	-34
Pyrene	1834	1761	-4	1591	-13	1455	-21
Dieldrin	227	187	-17	161	-29	214	-6
PCB118	28	28	4	41	51	39	42
PCB153	40	34	-15	29	-26	40	0
PCB138	56	47	-15	43	-23	40	-29
Tetramethrine	409	382	-7	378	-8	296	-28
Permethryn	5808	7885	36	7231	25	3857	-34
Cyfluthryn	2958	3370	14	3113	5	2002	-32
BDE100	51	77	53	60	19	71	40
Cypermethryn	3661	4581	25	4288	17	2287	-38
BDE99	610	483	-21	393	-36	377	-38
Benzo(a)pyrene	795	713	-10	659	-17	705	-11

Tableau 37 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 5°C

	T0	+ 1 jour		+ 15 jours	
	Conc	Conc	Δ CT0 (%)	Conc	Δ CT0 (%)
DEP	5635	7290	29	3866	-31
Tributylphosphate	349	N.E.	N.E.	173	-51
Diazinon	275	271	-1	176	-36
a-HCH	37	48	30	29	-23
Galaxolide	1592	1786	12	1024	-36
g-HCH	880	829	-6	505	-43
Tonalide	1332	1602	20	946	-29
DiBP	14543	14582	0	8781	-40
Phenanthrene	1168	1229	5	732	-37
Anthracene	75	123	64	56	-26
Heptachlore	64	69	7	57	-11
DBP	49983	66632	33	40776	-18
PCB52	23	36	61	19	-16
Chlorpyrifos-ethyl	231	228	-1	141	-39
Aldrin	442	483	9	258	-42
PCB101	57	78	38	39	-31
Fluoranthene	2107	2364	12	1421	-33
Trans-chlordane	167	210	26	106	-37
Cis-chlordane	86	105	22	56	-35
4,4'-DDE	104	134	29	67	-35
Pyrene	1746	1791	3	1083	-38
Dieldrin	240	267	11	144	-40
PCB118	39	61	57	27	-31
PCB153	46	58	25	31	-33
PCB138	51	64	25	29	-44
Tetramethrine	278	240	-14	170	-39
Permethryn	4537	5279	16	3285	-28
Cyfluthryn	2316	2142	-7	1636	-29
BDE100	57	85	51	44	-23
Cypermethryn	2826	2755	-3	2041	-28
BDE99	405	493	22	335	-17
Benzo(a)pyrene	568	546	-4	411	-28

N.E. : Non Exploitable

Tableau 38 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 20°C

	T0	+ 1 jour		+ 15 jours	
	Conc	Conc	Δ CT0 (%)	Conc	Δ CT0 (%)
DEP	5635	5994	6	5808	3
Tributylphosphate	349	404	16	227	-35
Diazinon	275	232	-16	209	-24
a-HCH	37	42	12	35	-6
Galaxolide	1592	1452	-9	1268	-20
g-HCH	880	685	-22	636	-28
Tonalide	1332	1337	0	1149	-14
DiBP	14543	11924	-18	10755	-26
Phenanthrene	1168	994	-15	952	-18
Anthracene	75	78	4	71	-5
Heptachlore	64	63	-2	68	5
DBP	49983	55000	10	48128	-4
PCB52	23	32	41	21	-9
Chlorpyrifos-ethyl	231	168	-27	208	-10
Aldrin	442	403	-9	350	-21
PCB101	57	66	16	51	-11
Fluoranthene	2107	1901	-10	1717	-19
Trans-chlordane	167	164	-1	168	1
Cis-chlordane	86	96	11	44	-49
4,4'-DDE	104	104	0	77	-26
Pyrene	1746	1463	-16	1299	-26
Dieldrin	240	215	-10	185	-23
PCB118	39	48	22	33	-16
PCB153	46	56	22	37	-20
PCB138	40	54	37	35	-12
Tetramethrine	278	203	-27	198	-29
Permethryn	4537	4627	2	3773	-17
Cyfluthryn	2316	1844	-20	1869	-19
BDE100	61	83	37	64	5
Cypermethryn	2826	2356	-17	2313	-18
BDE99	405	439	8	370	-9
Benzo(a)pyrene	568	460	-19	463	-19

Tableau 39 : Résultats des tests de conservation des lingettes à 35°C

	T0	+ 1 jour		+ 15 jours	
	Conc	Conc	Δ CT0 (%)	Conc	Δ CT0 (%)
DEP	5635	5650	0	6678	18
Tributylphosphate	349	325	-7	292	-16
Diazinon	275	217	-21	247	-10
a-HCH	37	39	6	43	15
Galaxolide	1592	1427	-10	1579	-1
g-HCH	880	645	-27	781	-11
Tonalide	1332	1292	-3	1469	10
DiBP	14543	11561	-21	13265	-9
Phenanthrene	1168	971	-17	1167	0
Anthracene	75	105	40	114	52
Heptachlore	64	56	-13	95	47
DBP	49983	52772	6	60202	20
PCB52	23	30	31	26	17
Chlorpyrifos-ethyl	231	182	-21	204	-11
Aldrin	442	381	-14	417	-6
PCB101	57	60	5	58	2
Fluoranthene	2107	1899	-10	2105	0
Trans-chlordane	167	166	-1	182	9
Cis-chlordane	86	92	6	95	10
4,4'-DDE	104	105	0	100	-4
Pyrene	1746	1482	-15	1546	-11
Dieldrin	240	229	-5	213	-11
PCB118	39	55	41	40	3
PCB153	46	52	12	44	-4
PCB138	40	51	29	46	15
Tetramethrine	278	200	-28	221	-20
Permethryn	4537	4570	1	4743	5
Cyfluthryn	2316	1853	-20	2349	1
BDE100	61	75	23	74	22
Cypermethryn	2826	2278	-19	2876	2
BDE99	405	435	7	520	28
Benzo(a)pyrene	568	433	-24	556	-2

Annexe 9

Rapport Ensaï junior Consultant
Comparaison de l'homogénéité de deux poussières

Comparaison de l'homogénéité de deux poussières¹



Ensaï *junior* Consultant

31/05/2010

1. Citation: Ensaï *junior* Consultant, Comparaison de l'homogénéité de deux poussières, Rennes, Mai 2010

Choix du test à effectuer

Il s'agit de tester l'homogénéité d'une poussière composite. Pour cela, nous voulons savoir si les coefficients de variation (CV) sont comparables entre une poussière créée (à tester) et une poussière étalon-test de référence. Nous allons donc faire un test d'échelle. Deux approches ont été envisagées (une approche paramétrique et une non paramétrique) afin d'apporter une réponse au test d'égalité des CV formulé ainsi :

(H_0) : CV non différents vs. (H_A) : CV différents

L'approche paramétrique consistait en un **test de Barlett**. Ce test repose en particulier sur une hypothèse de normalité des données qui n'est pas certaine a priori. La formule de calcul des effectifs théoriques pour comparer la variance et la moyenne est la suivante :

$$n = \frac{2(z_{\alpha/2} + z_{\beta})^2 * \sigma^2}{e^2} \quad (1)$$

Avec,

$z_{\alpha/2}$: Quantile d'ordre $\alpha/2$ d'une loi normale centré réduite

z_{β} : Quantile d'ordre β d'une loi normale centré réduite

σ^2 : Coefficient de variation estimé de la moyenne

e : Marge d'erreur acceptable

Lorsque l'hypothèse de normalité n'est pas vérifiée ou lorsque les effectifs sont faibles, nous avons intérêt à passer aux tests non paramétriques. L'approche choisie consiste en un **test d'Ansari-Bradley** et un **test du Mood-scale**. Ce deuxième test est moins sensible aux erreurs de médianes pouvant être calculées sur des échantillons de trop petites tailles ou atypiques. Nous pourrions ainsi vérifier que les deux tests ont la même conclusion. Dans le cas contraire, nous choisirons de conclure dans le sens du Mood-Scale Test. Ces tests sont des tests de variance. Cependant, si nous prenons la série transformée de X_i notée Y_i (Equation 2) alors faire un test de variance revient à faire un test de CV (Voir Fung et al. pour plus de détails [2]).

$$Y_i = \frac{X_i}{\bar{X}_i} \quad (2)$$

Avec,

\bar{X}_i : L'estimateur empirique de la moyenne des X_i

La formule de calcul des effectifs théoriques pour comparer la variance et la moyenne est la suivante (Voir Zhao et al. [1] - des méthodes de calculs explicites des termes sur des exemples y sont données) :

$$n = \frac{(z_{\alpha/2} + z_{\beta})^2}{12t(1-t)(\hat{\mu}_1 - 0.5)^2} \quad (3)$$

Avec,

$z_{\alpha/2}$: Quantile d'ordre $\alpha/2$ d'une loi normale centré réduite

z_{β} : Quantile d'ordre β d'une loi normale centré réduite

t : le ratio d'assymétrie (ici, les deux groupe ont le même effectif $t=0.5$)

D : Nombre d'échantillon à comparer (ici, $D=2$)

$\hat{\mu}_1$: Espérance de l'estimateur de $\mathbb{P}(X \leq Y)$

Un test ne comparant que le CV sera forcément plus puissant qu'un test comparant comparant moyenne et variance. Les tailles d'échantillon calculées étant raisonnables, nous ne chercherons pas par la suite à affiner ces estimations.

Calcul de la taille d'échantillon requise

L'objectif a été dans un premier temps de calculer une taille d'échantillon permettant de contrôler à la fois le risque de première espèce¹ (α) et la puissance² du test ($1 - \beta$). Pour cela, nous avons utilisé les formules standard de calcul de taille d'échantillon basées sur les statistiques de test énoncées dans la partie précédente (Equations 1 et 3).

Il s'agit des **effectifs théoriques**. Les effectifs cibles à dépasser impérativement pour certifier un risque alpha et une puissance choisi. L'équation de calcul de taille d'échantillon peu parfois permettre de calculer des effectifs de l'ordre de $0 \sim 1$ (si par exemple dans l'Equation 1, $\sigma^2 \rightarrow 0$). En revanche il semble aussi évident que faire des statistiques sur une observation est absurde. **Nous prenons donc la convention de prendre des échantillons de taille au moins égale à 5.**

Les résultats pour $\alpha = 5\%$ et $1 - \beta = 90\%$ sont présentés dans la Tableau 1 concernant les molécules que nous planifions d'étudier en début de l'étude. Les moyennes de référence ont été trouvés dans des certificats de conformité des poussières.

-
1. Risque de première espèce : le risque de rejeter l'égalité des CV alors que c'est le cas.
 2. Puissance : la probabilité de conclure à la différence entre les CV alors que c'est le cas.

Molécule	Moyenne de référence	Coefficient de variation	Effectif test de Barlett	Effectifs test Ansari-Bradley /Mood scale
4,4'-DDE	261	52.2	275	1
4,4'-DDT	111	22.2	1	1
Anthracène	96	19.2	15	1
Benz[a]pyrene	1140	228	48	1
Benzopyrelene	2280	456	6	1
chlordanes-cis	174	34.8	1	1
chlordanes-trans	277	55.4	1	1
Dieldrine	88	17.6	1	1
Fluoranthene	4380	876	2	1
GammaHCH	4,06	0,812	46	10
heptachlore	166	33.2	1	1
PBDE100	145	29	6	1
PBDE85	43,8	8,76	72	2
PBDE99	892	178,4	2	1
PCB101	29,8	5,96	24	1
PCB105	13,2	2,64	29	2
PCB118	26,3	5,26	39	2
PCB138	27,6	5,52	27	1
PCB153	40,2	8,04	53	2
PCB180	18,4	3,68	8	1
PCB28	13,4	2,68	226	15
PCB31	14	2,8	236	15
PCB52	21,8	4,36	26	1
Phenanterene	1920	384	21	1
pyrene	3290	658	16	1

Tableau 1 Taille d'échantillon requise pour effectuer un test de CV paramétrique ou non paramétrique pour les substances initiales

Le nombre d'échantillons à fabriquer est l'effectif maximum pour chaque type de test. Pour un test paramétrique, il faudra donc construire **275 poussières composites**. Pour un test non-paramétrique, **15 suffiront** pour assurer $\alpha = 5\%$ et $1 - \beta = 90\%$. Dans la suite, nous avons donc choisi d'effectuer des tests non-paramétrique car il demandait une taille d'échantillon réduite et ne se basait pas sur une hypothèse de normalité des données.

Lors de l'expérience, 7 substances n'avait pas des seuils suffisants pour être mesurables. Ainsi, l'anthracène, le benzopyrelene, le GammaHCH et les PCB28, PCB31, PCB52 et PCB105 n'ont pas été étudiées. En revanche, nous avons ajouté 17 nouvelles substances. Les certificats concernant ces molécules n'étant pas disponibles nous avons utilisé des estimateurs empiriques contruits sur nos échantillons de référence comme données certifiées. Cette approche donne une idée de l'effectif nécessaire pour maintenir un risque $\alpha = 5\%$ et $\beta = 20\%$, cependant, elle est très certainement biaisée et sous-estime l'effectif théorique cible. Nous donnons tout de même les résultats pour les test paramétriques et non-paramétriques en Tableau 2.

Molécule	Moyenne de référence SMR 2585	Coefficient de variation	Effectif test de Barlett	Effectifs test Ansari-Bradley /Mood scale
BBP	5,9	1,181462013	92	17
Chlorpyrifos-ethyl	883,8	176,7585134	3	1
Cyfluthryn	13,9	2,776067585	205	16
Cypermethryn	685,5	137,1029417	195	1
DBP	5,9	1,174827643	3	1
DEHP	20,7	4,145008863	118	7
DEP	291,9	58,38535028	6	1
Diazinon	18,2	3,645626157	118	7
DiBP	65,4	13,08578655	27	1
DiNP	62,5	12,50978292	26	1
DMP	252,3	50,45838827	6	1
Galaxolide	35,5	7,091451866	70	3
Permethryn	6,3	1,260882966	25	5
Propoxur	348,1	69,62968589	1	1
Tetramethrine	36,2	7,247432387	58	2
Tonalide	6,6	1,316198864	3	1
Tributylphosphate	1095,6	219,1208054	2	1

Tableau 2 Taille d'échantillon requise pour effectuer un test de CV paramétrique ou non paramétrique pour les substances supplémentaires

Résultats

Nous présentons ici pour chaque substance initiale (Tableau 3) et supplémentaire (Tableau 4) la p-valeur³ du test d'Ansari-Bradley et du test du Mood-Scale ainsi que la conclusion associée pour l'échantillon construit de 15 observations par poussières.

Molécules	p-valeur test Ansari-Bradley	p-valeur test Mood-scale	Résultats	CV SMR 2585	CV Test
4,4'-DDE	0,032	0,019	Au moins aussi homogène	12,7	7,1
4,4'-DDT	0,352	0,132	CV identiques	10,7	16,7
BDE100	0,114	0,168	CV identiques	15,6	10,6
BDE85	0,491	0,424	CV identiques	18,5	17,6
BDE99	0,157	0,130	CV identiques	17,0	11,6
Benzo(a)pyrene	0,114	0,085	CV identiques	11,0	11,3
Cis-chlordane	0,210	0,197	CV identiques	11,9	8,6
Dieldrin	0,039	0,018	Au moins aussi homogène	12,6	7,5
Fluoranthene	0,241	0,302	CV identiques	5,3	5,3
Heptachlore	0,005	0,002	Au moins aussi homogène	7,8	4,4
PCB101	0,465	0,266	CV identiques	13,9	14,3
PCB118	0,256	0,316	CV identiques	12,7	18,2
PCB138	0,745	0,980	CV identiques	11,0	10,9
PCB153	0,028	0,014	Au moins aussi homogène	17,4	10,4
PCB180	0,465	0,359	CV identiques	16,6	12,3
Phenanthrene	0,114	0,039	Au moins aussi homogène	9,8	4,8
Pyrene	0,134	0,169	CV identiques	6,2	5,6
Trans-chlordane	0,115	0,098	CV identiques	11,9	7,5

Tableau 3 Test non-paramétrique d'égalité des CV pour les substances initiales

3. Nous rappelons qu'une p-valeur inférieure au seuil α entraîne le rejet de l'hypothèse nulle.

Molécules	p-valeur test Ansari-Bradley	p-valeur test Mood-scale	Résultats	CV SMR 2585	CV Test
BBP	0,656	0,491	CV identiques	4,7	10,4
Chlorpyrifos-ethyl	0,466	0,384	CV identiques	27,7	25,8
Cyfluthryn	0,968	0,780	CV identiques	7,3	5,7
Cypermethryn	0,241	0,224	CV identiques	5,7	4,2
DBP	0,840	0,691	CV identiques	5,9	10,6
DEHP	0,544	0,259	CV identiques	1,9	8,7
DEP	0,442	0,396	CV identiques	13,3	26,4
Diazinon	0,047	0,024	Au moins aussi homogène	10,5	3,9
DiBP	0,002	0,001	Au moins aussi homogène	16,0	5,0
DiNP	0,134	0,098	CV identiques	3,3	10,1
DMP	0,599	0,445	CV identiques	8,5	10,2
Galaxolide	0,157	0,130	CV identiques	13,4	10,0
Permethryn	0,442	0,317	CV identiques	5,7	8,4
Propoxur	0,570	0,703	CV identiques	6,7	6,2
Tetramethrine	0,210	0,117	CV identiques	8,7	5,2
Tonalide	0,241	0,105	CV identiques	10,8	7,4
Tributylphosphate	0,544	0,378	CV identiques	11,2	11,4

Tableau 4 Test non-paramétrique d'égalité des CV pour les substances supplémentaires

Conclusion et mise en garde

Nous concluons que, pour une analyse substance à substance, la poussière à tester est de CV non différent ou inférieur au CV de la poussière de référence SMR 2585 pour les substances initialement choisies pour un risque $\alpha = 5\%$ et une puissance au moins égale à 80% ($\approx 90\%$, théoriquement).

Concernant les substances en supplément, la puissance n'est garantie pour aucun des tests effectués. Cependant, le test sur l'échantillon de taille 15 montre que les CV seraient non différents ou inférieurs au seuil 5% (toujours sans garantie d'une puissance à 80% pour les substances ajoutées dans l'analyse supplémentaire). Par ailleurs, au vu des grandes différences pouvant être observées entre les CV, nous pensons qu'il est important de manipuler les résultats sur les substances additionnelles avec grande précaution. En effet les données calculées sur le SMR 2585 ne sont peut-être pas pour toutes les substances comparables à celles d'une poussière certifiée, les tailles d'échantillon sont parfois largement sous-estimées pour mettre en avant une différence de CV (problème de puissance).

Par ailleurs, si nous voulons faire une analyse conjointe pour plusieurs substances il faudra corriger le niveau du risque alpha du test afin d'éviter des problèmes de tests multiples. Ainsi, si nous cherchons à mettre en avant l'homogénéité pour n substances simultanément, la solution la plus simple sera d'effectuer des tests au niveau $\frac{5\%}{n}$ (Family Wise Error Rate (FWER) de Benjamini-Hochberg). Il est à noter que d'autres méthodes existent telle que le False Discovery Rate (FDR).

Bibliographie

- [1] Zhao Y. D. Rahardja D. et Qu Yongming. Sample size calculation for wilcoxon-mann-withney test adjusting for ties. Statistics in medicine, 27 :462–468, 2008.
- [2] Fung W. K. et Tsang T. S. A simulation study comparing tests for the equality of coefficients of variation. Statistics in medicine, 17 :2003–2014, 1998.