# Protocoles d'échantillonnage et d'analyse de perturbateurs endocriniens dans l'air ambiant intérieur et extérieur aux locaux d'habitation

**ALLIOT** Fabrice, **BOURGES** Catherine, **DESPORTES** Annie, **TEIL** Marie-Jeanne, **MOREAU-GUIGON** Elodie, **CHEVREUIL** Marc
Contact: email : fabrice.alliot@upmc.fr phone : 01 44 27 51 38

EPHE-UMR 7619 Sisyphe, Université Pierre et Marie Curie
4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05 (France)

## I. Objectifs :

L'objectif principal a été de développer un protocole de prélèvements d'air ambiant, intérieur ou extérieur, permettant la préparation d'extraits pour l'analyse de différentes familles de perturbateurs endocriniens (PE), cette méthode devant permettre de discriminer la phase particulaire de la phase gazeuse à partir d'extraits spécifiques. La purification et le fractionnement de ces extraits devraient nous permettre de caractériser une soixantaine de composés organiques semi-volatils comprenant : ignifugeants, polluants organiques persistants, plastifiants et bactéricides. Enfin, le protocole devrait être validé pour atteindre les limites de quantification de l'ordre du pg/m3.

## II. Matériel et Méthodes :

### II. A Sites d'étude :

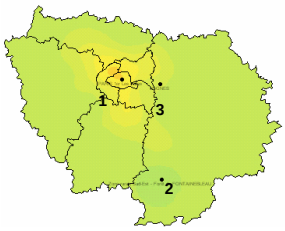


Figure 1. Situation des trois stations *Airparif* (1 : Paris 13ème ; 2 : Massif forestier de Fontainebleau ; station; 3 : Lognes)

Figure 2. Sites de prélèvement de l'air intérieur (Bureau, Appartement et Crèche)

Tableaux des conditions de prélèvement pour l'air intérieur et extérieur

| Sites | Période | Volume moyen prélevé m³ | Débit moyen m³/h | Température moyenne °C | Concentration moyenne en particules totales (µg m-3) |
|---|---|---|---|---|---|
| Bureau | Automne 2011 21/09 au 03/11/2011 | 136 | 0.49 | 20.3 | < 20 |
| Appartement | | 142 | 0.50 | 19.3 | |
| Crèche | | 130 | 0.45 | 21.7 | |
| Bureau | Hiver 2011/2012 23/01 au 05/03/12 | 152 | 0.55 | 21.5 | < 25 |
| Appartement | | 175 | 0.62 | 20.3 | |
| Crèche | | 129 | 0.46 | 23.6 | |

| | Sites | Période | Volume moyen prélevé m³ | Débit moyen m³/h | Température moyenne °C | Précipitations moyenne mm | Concentration moyenne aérosols *Air parif* µg m-3 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eté 2010 | | 01/06 au 13/07/2010 | | | | | |
| | Paris XIII | | 276 | 1.4 | 20.9 | 30.1 | 22.2 |
| | Fontainebleau | | 357 | 1.3 | 19.2 | 31.9 | 18.0 |
| Hiver 10/2011 | | 06/01 au 16/02/2011 | | | | | |
| | Paris XIII | | 331 | 1.2 | 6.3 | 14.5 | 28.7 |
| | Fontainebleau | | 401 | 1.4 | 4.7 | 16.8 | 24.5 |
| Eté 2011 | | 30/05 au 12/07/2011 | | | | | |
| | Paris XIII | | 499 | 1.7 | 19.2 | 28.7 | 19.3 |
| | Lognes | | 555 | 1.9 | 18.4 | 33 | 16.8 |
| Automne 2011 | | 22/09 au 02/11/2011 | | | | | |
| | Paris XIII | | 464 | 1.7 | 15.4 | 11.8 | 28.6 |
| | Lognes | | 490 | 1.8 | 14.5 | 14.1 | 22.8 |
| Hiver 11/2012 | | 24/01 au 06/03/2012 | | | | | |
| | Paris XIII | | 454 | 1.5 | 4.0 | 6.5 | 37.9 |
| | Lognes | | 475 | 1.6 | 3.0 | 9.1 | 32.7 |

### II. B Prélèvements et analyses :

L'air est prélevé par aspiration d'un échantillon de 200 à 500 m3 à travers un filtre en quartz (0.45 µm), suivi d'une cartouche de résine XAD-2 (*Amberlite*). Les composés sont retenus sur ces deux supports correspondant respectivement aux phases particulaire et gazeuse. Un échantillonnage passif a intégré les périodes de prélèvement actif. L'extraction des molécules à partir des adsorbants est ensuite réalisée soit au Soxhlet pendant 24 heures pour l'air extérieur, soit par percolation directe pour l'air intérieur. Les extraits solvatés sont ensuite purifiés et fractionnés selon les propriétés chimiques des molécules et analysés par chromatographie liquide ou gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec une quantification par étalonnage interne.

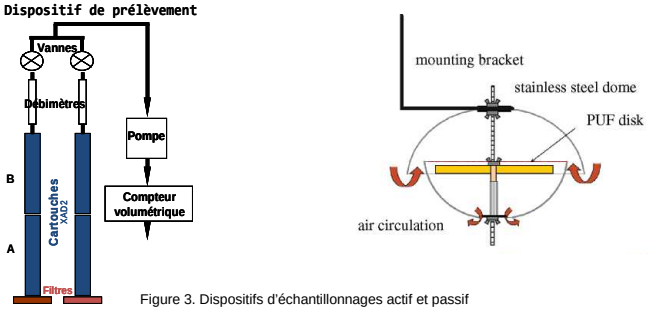


Figure 3. Dispositifs d'échantillonnages actif et passif

Figure 5 : Analyseur Agilent LCQQQ

**Liste des molécules analysées :**

**Plastifiants :** Phtalates (DMP, DEP, DiBP, DnBP, BBP, DEHP, DnOP) et BPA.

**Tensio-actifs:** Alkylphénols (Octyl et Nonyl).

**Diélectriques/Retardateurs de flamme :**

PCB (CB-28, -52, -77, -81, -101, -105, -110, -114, -118, -123, -126, -138, -153, -156, -157, -167, -169, -180, -189)

PBDE (BDE-28, -47, -99, -100, -153, -154, -183, -209) et TBBPA

**Emissions industrielles et processus de combustion :** HAP (8 de la norme NF), HCB et PeCB.

**Bactéricides :** Parabènes (Methyl, Ethyl, Propyl et Butyl).

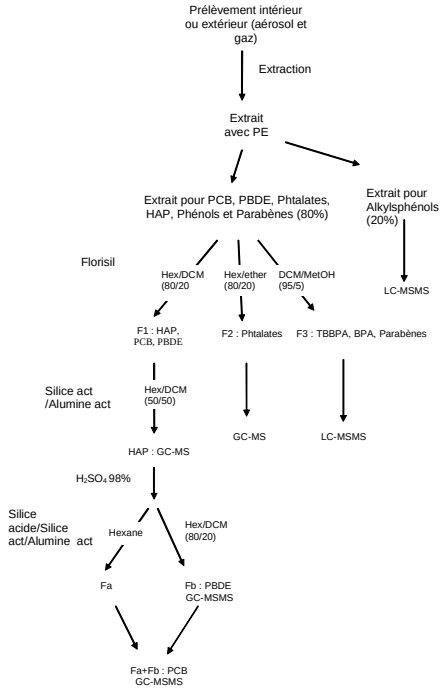


Figure 4. Schéma du protocole de purification et de fractionnement de l'extrait pour l'analyse multicontaminants.

## III. Performances :

L'utilisation de cartouches de résine XAD-2 en série a permis d'évaluer l'efficacité de la rétention des composés à l'état gazeux et de déterminer un taux de rétention pouvant atteindre de l'ordre de 90% dès la première cartouche (Figure 6). Les limites de quantification de cette méthode sont données dans la figure 7. Ce protocole a permis de caractériser l'ensemble des molécules dans les différents échantillons de matrice atmosphérique. Cette méthode de prélèvements et d'analyse a notamment permis de déterminer l'omniprésence de la majorité des molécules dans l'air ambiant extérieur même en milieu « éloigné » (Figure 8); .

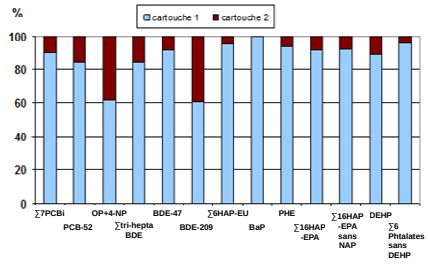


Figure 6. Efficacité de rétention de récupération des composés suivant deux cartouches en série.

| | LQ PP pour 150 m3 en pg/m3 | LQ PG XAD pour 150 m3 en pg/m3 |
|---|---|---|
| *Alkylphénols* | | |
| Octyl (OP) Nonyl (4 NP) | 20,9 91,9 | 16,5 213,0 |
| *Phénols* | | |
| Bisphénol A | 18,4 | 5,4 |
| TBBPA | 38,7 | 102,6 |
| *HAP* | | |
| - ACY | 1,6 | 45,7 |
| - ACE | 2,1 | 9,2 |
| - FLU | 0,4 | 137,4 |
| - PHE | 2,1 | 2,7 |
| - ANT | 2,1 | 6,6 |
| - FTH | 0,3 | 8,1 |
| - PYR | 0,3 | 1,0 |
| - BaA | 1,8 | 1,0 |
| - CHR | 1,8 | 0,7 |
| - BbF | 0,5 | 0,7 |
| - BkF | 0,5 | 4,6 |
| - BaP | 0,4 | 4,6 |
| - IcdP | 0,6 | 4,5 |
| - BohiP | 0,5 | 1,4 |
| - DahA | 0,5 | 2,8 |
| *Phtalates* | | |
| - DMP | 6,0 | 50,0 |
| - DEP | 0,7 | 49,5 |
| - DiBP | 5,7 | 82,8 |
| - DnBP | 5,6 | 69,4 |
| - BBP | 3,8 | 49,4 |
| - DEHP | 2,8 | 92,0 |
| - DNOP | 10,6 | 253,9 |

| | LQ PP pour 150 m3 en pg/m3 | LQ PG XAD pour 150 m3 en pg/m3 |
|---|---|---|
| *PBDEs* | | |
| 28 | 1,0 | 0,2 |
| 47 | 4,1 | 0,6 |
| 100 | 1,6 | 0,6 |
| 99 | 0,8 | 1,5 |
| 154 | 0,8 | 1,5 |
| 153 | 1,0 | 1,8 |
| 183 | 14,9 | 1,7 |
| 209 | 79,1 | 9,9 |
| *Parabènes* | | |
| Methyl paraben | 0,7 | 0,6 |
| Ethyl paraben | 0,7 | 0,2 |
| Propyl paraben | 0,5 | 0,3 |
| Butyl paraben | 0,7 | 0,1 |
| *PCB et organochlorés* | | |
| HCB | 0,6 | 0,3 |
| PeCB | 0,3 | 0,2 |
| 28 | 0,4 | 0,3 |
| 52 | 0,1 | 0,2 |
| 101 | 0,2 | 1,1 |
| 110 | 0,9 | 2,1 |
| 81 | 0,4 | 0,3 |
| 77 | 0,5 | 0,6 |
| 123 | 0,3 | 0,4 |
| 118 | 0,3 | 0,4 |
| 114 | 0,3 | 0,4 |
| 153 | 0,2 | 0,1 |
| 105 | 2,4 | 0,4 |
| 138 | 0,5 | 0,4 |
| 126 | 0,3 | 0,6 |
| 167 | 1,4 | 2,2 |
| 156 | 0,3 | 0,1 |
| 157 | 0,3 | 0,4 |
| 180 | 0,4 | 0,2 |
| 169 | 0,3 | 0,2 |
| 189 | 0,5 | 0,2 |

Figure 7. Limites de quantification des différents composés selon les phases gazeuse et particulaire

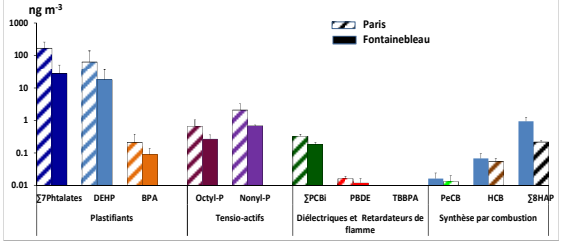


Figure 8. Concentrations (ng m-3) des composés dans l'air (phases gazeuse et particulaire) (moyenne ± SD) en été 2010, à Paris et à Fontainebleau.

## IV. Conclusions :

Cette méthode de prélèvements d'air et d'analyse de perturbateurs endocriniens a permis pour la première fois en France de montrer la présence de nombreux composés PE dans l'air ambiant des différents habitats étudiés (intérieur et extérieur). Cette méthode simple et robuste pourrait être étendue à des études de la contamination de l'air par d'autres contaminants également non documentés à l'échelle nationale.

**Ces travaux ont bénéficié d'un financement PNRPE dans le cadre de l'appel à projets de 2008.**