Mise en place d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse de biocides dans l'air intérieur

Pierre Martinache

▶ **To cite this version:**

Pierre Martinache. Mise en place d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse de biocides dans l'air intérieur. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2021. dumas-03618442

HAL Id: dumas-03618442

https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-03618442

Submitted on 24 Mar 2022

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

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

Copyright

Travail de fin d'études

pour le diplôme d'ingénieur de l'École nationale des travaux publics de l'État

Année 2020-2021

Voie d'approfondissement :
Risques, pollutions et nuisances

Soutenu le 01/09/2021

Devant le jury composé de :

- Président du Jury : Thierry Winiarski
- Maître de TFE : Adèle Bressy
- Encadrant du TFE : Régis Moilleron
- Experte : Corinne Mandin

Par

Pierre Martinache

Mise en place d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse de biocides dans l'air intérieur

Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU)

laboratoire eau environnement systemes urbains

Notice analytique

AUTEUR	
Nom	Martinache
Prénom	Pierre
ORGANISME D'ACCUEIL	
Nom de l'organisme et Localité	Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains (LEESU) UPEC/LEESU 94000 Créteil
Nom du Tuteur	Adèle Bressy
ANALYSE DU TFE	
Titre (français)	Mise en place d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse de biocides dans l'air intérieur
Titre (anglais)	Establishment of a sampling and analysis method for biocides in indoor air
Résumé (français)	Cette étude vise à mettre en place une méthode de prélèvement, d'extraction et d'analyse pour 18 biocides dans les poussières intérieures. Après l'optimisation et la validation du protocole (choix de la masse d'extraction, de la porosité du tamis et du nombre de cycles d'extraction, vérification des contaminations éventuelles), une campagne d'échantillonnage a été organisée. Les échantillons de poussières de 12 logements ont été prélevés à l'aide d'un aspirateur pourvu de sac. Après tamisage, une extraction assistée par micro-ondes a permis la récupération des biocides. Les échantillons ont ensuite été analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. 16 molécules sur les 18 ont été quantifiées au moins une fois dans les poussières récoltées, confirmant la contamination domestique en biocides. Les teneurs les plus élevées ont été mesurées pour les benzalkoniums (27000 ng/g) et le 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one (1800 ng/g). Les perspectives sont d'étudier la contamination potentielle par le système d'aspiration, d'améliorer le questionnaire rempli lors du prélèvement et d'augmenter le nombre d'échantillons analysés.
Résumé (anglais)	The aim of this study is to set up a sampling, extraction and analysis method for 18 biocides in indoor dusts. After optimisation and validation of the protocol (choice of extraction mass, sieve porosity and number of extraction cycles, verification of possible contamination), a sampling campaign was organised. Dust samples from 12 dwellings were collected using a bagged hoover. After sieving, a microwave-assisted extraction was used to recover the biocides. The samples were then analysed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. 16 of the 18 molecules were quantified at least once in the collected dusts, confirming domestic contamination with biocides. The highest levels were measured for benzalkoniums (27,000 ng/g) and the 1,2-benzisothiazol-3(2H)-one (1800 ng/g). The perspectives are to study the potential contamination by the vacuum system, to improve the questionnaire filled in during the sampling and to increase the number of samples analysed.
Mots-clés (français, 5 maxi)	Biocides – poussière – intérieur - micropolluants
Mots-clés (anglais, 5 maxi)	Biocides – dust – indoor - micropollutants
Termes géo-graphique (français)	Île-de-France

COLLATION			
	Nb de pages	Nb d'annexes (nb de pages)	Nb de réf. biblio.
	47	1	21

Déclaration de travail personnel

Je déclare que ce rapport constitue l'aboutissement d'un travail personnel et ne peut être suspecté de plagiat.

Le travail présenté distingue explicitement ce que j'ai produit de ce que j'ai emprunté à d'autres. A ce titre, les citations sont clairement identifiables et les sources (écrits, images) qui ont alimenté ma réflexion sont référencées.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Régis Moilleron pour l'accueil au sein du laboratoire qu'il dirige ainsi que pour les conseils et l'attention qu'il a consacré à mon sujet de stage.

Je remercie bien sûr Adèle Bressy - ma tutrice de stage et future directrice de thèse avec Régis - pour le temps qu'elle a passé à me transmettre les connaissances essentielles pour ce stage. Elle m'a permis de passer un stage dans de bonnes conditions malgré la distance en ayant un suivi régulier et une expertise constructive.

Mes remerciements vont aussi à Bertille Bonnaud qui m'a formé sur la LC et qui m'a grandement aidé lors de ce stage. Sa bienveillance et son analyse m'ont permis d'apprendre dans les meilleures conditions.

Je remercie également Lila Boudahmane et particulièrement Chandirane Partibane pour l'aide technique apportée et pour les conseils pratiques lors des manipulations. Chandirane a également participé à ma bonne intégration dans l'équipe du Leesu notamment avec les footings organisés et ses discussions engagées. Je l'en remercie.

Je tiens ensuite à remercier Emilie Caupos pour son aide lors des manipulations LC et Rachid Dris pour les tamis et les sacs récupérés.

Un grand merci aux doctorants du Leesu Maxime Dechesne (notamment organisateur des soirées jeux très agréables), Fidji Sandré, Nina Huynh et Nadège Musabimana pour leur sympathie et pour leur bonne humeur perpétuelle.

Je remercie également mes collègues stagiaires Antoine Tourret et surtout Alexandre Bancourt pour les discussions fort plaisantes dans le bureau et en dehors.

Je tiens aussi à remercier les 12 participants à la campagne de prélèvement qui m'ont permis de mener à bien mes recherches tout en rendant leur foyer plus propre.

Enfin, j'adresse mes remerciements aux membres du jury d'évaluation de mon travail de fin d'étude à savoir Corinne Mandin, Thierry Winiarski, Régis Moilleron et Adèle Bressy pour le temps passé à prendre connaissances du rapport.

Sommaire

Notice analytique 2
Déclaration de travail personnel 3
Remerciements 4
Sommaire 5
Liste des figures 7
Liste des tableaux 8
Liste des sigles et acronymes 9
Introduction 11
1. Présentation des objets d'étude 12
1.1 Définition des biocides 12
1.1.1 Etymologie 12
1.1.2 Définition réglementaire 12
1.2 Les biocides sélectionnés 13
1.3 Contexte sociétal, environnemental et scientifique 14
1.3.1 L'usage domestique de biocides 14
1.3.2 Observatoire de la qualité de l'air intérieur 14
1.3.3 Le projet ANR Biocid@Home 15
1.4 Définition des objectifs du stage 16
Bibliographie 17
2. État de l'art sur les biocides dans l'air intérieur 17
2.1 Qualité de l'air intérieur 17
2.2 Synthèse des techniques employées pour étudier l'air intérieur 18
2.2.1 Le prélèvement d'air 18
2.2.1.1 Actif 18
2.2.1.2 Passif 19
2.2.1.3 Paramètres influençant le prélèvement 19
2.2.2 Le prélèvement des poussières 20
2.2.3 L'extraction de l'air et des poussières 20
2.3 Niveaux de concentration des biocides en fonction de la fraction 21
2.3.1 Concentrations durant l'application de produits biocides 21
2.3.2 Concentrations hors application 21
2.4 Un domaine d'étude récent et incomplet 23
Matériel et méthodes 24
3. Prélèvement de poussières 24
3.1 Mode de prélèvement et conservation 24
3.2 Campagnes réalisées 24
4. Extraction et analyse des biocides dans les poussières 25
4.1 Produits utilisés, solutions préparées et précautions de manipulation 25
4.1.1 Consommables, appareils et préparation des solutions 25

4.1.2 Précautions de manipulation 26
4.2 Préparation des échantillons 27
4.3 Protocole d'extraction 27
4.4 Analyse par LC-MS/MS 30
4.5 Optimisation et validation du protocole 33
Résultats et discussion 35
5. Expériences d'optimisation et validation du protocole 35
5.1 Test d'humidité 35
5.2 Validation du protocole d'extraction 35
5.3 Optimisation de la masse de poussière extraite 36
5.4 Influence du tamisage 37
5.5 Recherche de contaminations éventuelles 38
6. Résultats de la campagne d'échantillonnage 40
6.1 Concentrations mesurées dans les poussières 40
6.2 Comparaison des prélèvements d'un même immeuble par rapport à d'autres logements 42
6.3 Conclusions sur les concentrations relevées dans les poussières 43
Conclusion générale 44
Références bibliographiques 45
Annexes 47

Liste des figures

Figure 1. Evolution du nombre de publications scientifiques au cours des 60 dernières années pour les mots-clés "Biocides" (à gauche) et "Biocides indoor" (à droite) sur le moteur de recherche scientifique La Source de l'ENPC ... 11
Figure 2. Listes des 18 biocides étudiés regroupés en 7 familles (Crédit : Bertille Bonnaud) 13
Figure 3. Résumé chiffré de la Campagne Nationale Logement 2 (Source : OQAI) 15
Figure 4. Description des 4 objectifs du projet Biocid@Home (Crédit : Adèle Bressy)..... 15
Figure 5. Description des trois phases de l'air intérieur : phase gazeuse et particulaire (gauche) et les poussières intérieures (droite) (Source : Évaluation de l'exposition aux particules des émissions de moteur diesel IRSST & Crédit photo : Pierre Martinache) 17
Figure 6. Schéma fonctionnel d'un préleveur actif (pompe) avec un filtre et une phase adsorbante (Source : Cours intitulé « Technique de prélèvements atmosphériques (air et retombées) » conçu par Elodie Moreau-Guigon) 18
Figure 7. Schéma fonctionnel d'un préleveur passif (sans pompe) avec une matière adsorbante (Source : Cours conçu par Elodie Moreau-Guigon)..... 19
Figure 8. Photo d'un morceau de mousse polyuréthane (PUF) à gauche et de la résine XAD 2 à droite (Crédit photo : Google image)..... 20
Figure 9. Médianes des concentrations (µg/kg) en fipronil, fipronil sulfide, désulfinyl fipronil et la somme des trois dans les poussières intérieures (triangles vides) et extérieures (traingles pleins) (Source : Mahler et al., 2009)..... 22
Figure 10. Photographie des vials ambrés utilisés pour stocker les poussières tamisées (Crédit : Pierre Martinache) ... 24
Figure 11. Schéma de la préparation de l'échantillon avant le passage dans le micro-ondes (Source : Pierre Martinache) 28
Figure 12. Photographie de la disposition des bombes contenant les matras lors d'un cycle de MAE (Crédit : Pierre Martinache) 28
Figure 13. Photographie du matériel de filtration des matras à la sortie du premier cycle de MAE (Crédit : Pierre Martinache) 29
Figure 14. Photographies du matériel utilisé pour l'évaporation sous flux d'azote (gauche) et de la seringue et le filtre de 0,2 µm à usage unique (droite) (Crédits : Pierre Martinache) 30
Figure 15. Gradient de solvant LC à 0,4 mL/min, la température de l'enceinte thermostatée contenant la colonne étant de 40 °C (Source : Thèse Claudia Paijens) 30
Figure 16. Pourcentages de la concentration totale de l'échantillon en fonction de l'extraction (1ère extraction en bleu, 2ème en orange et 3ème en gris) dans deux sacs d'aspirateur différents 36
Figure 17. Concentrations moyennes (ng/g) en biocides calculées dans les échantillons d'un sac de poussière tamisée à 500 µm avec une masse de 100 mg (bleu), 250 mg (orange) et 500 mg (gris). La barre d'erreur représente l'écart-type37
Figure 18. Photographies des résultats de la phase de tamisage pour un tamis de 1 000 µm (gauche), 500 µm (milieu) et 100 µm (droite) (Crédit : Pierre Martinache)..... 37
Figure 19. Concentrations moyennes calculées (ng/g) dans deux sacs d'aspirateur (A et B) en fonction de la porosité de tamisage (100 µm en bleu, 500 µm en orange, 1 000 µm en gris). La barre d'erreur représente l'écart-type..... 38
Figure 20. Photographies du type de sac d'aspirateur utilisé lors de la campagne de prélèvement (gauche) et des 4 couches qui le composent (droite) (Crédit : Pierre Martinache) 39
Figure 21. Rapport des concentrations dans le vial de LC entre la moyenne dans les échantillons et les couches A (en bleu) et B (en orange) des sacs d'aspirateur 39
Figure 22. Diagramme en boîte représentant les concentrations en biocides (ng/g) calculées dans les poussières des 12 foyers participant à l'étude. Les extrémités de la boîte indiquent le 1er et 3ème quartile, la barre dans la boîte la médiane, la croix la moyenne et les ronds représentent les concentrations mesurées 40

Liste des tableaux

Tableau 1. Les 22 types de biocides divisés en 4 familles (désinfectants, produits de protection, produits de lutte contre les nuisibles, autres) (Source : ECHA) 12
Tableau 2. Résumé des informations sur les 12 logements d'étude 25
Tableau 3. Produits utilisés durant mon stage 25
Tableau 4. Liste des biocides standards utilisés pour réaliser les gammes 26
Tableau 5. Résumé des sept étapes de l'extraction par micro-ondes des 18 biocides sélectionnés contenus dans les poussières 27
Tableau 6. Paramètres de la source ESI du spectromètre de masse (Source : Thèse Claudia Paijens) 31
Tableau 7. Préparations de la gamme utilisée pour l'analyse des échantillons 31
Tableau 8. Associations entre chacun des 18 biocides sélectionnés et leur étalon interne (EI) d'injection 32
Tableau 9. Limites de quantification, limites supérieures de quantification pour les 18 substances biocides étudiées et leur coefficient de corrélation associé 33
Tableau 10. Résultats du test d'humidité sur l'échantillon de poussière tamisée à 500 µm 35
Tableau 11. Résumé des concentrations mesurées dans les 12 échantillons de poussière (fréquence de quantification, médiane, minimum, maximum) 41
Tableau 12. Moyennes, nombre de valeurs et écart-type pour les sacs dans l'immeuble et les autres 42
Tableau 13. Temps de rétention (Tr) et paramètres MS/MS des transitions de quantification et de confirmation de chaque biocide (EC : énergie de collision et m/z : rapport masse sur charge) (Source : Thèse Claudia Paijens) 47

Liste des sigles et acronymes

ACE = Acétamipride

ADEME = Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

ANSES = Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail

ASE = Extraction Accélérée par Solvant (de l'anglais Accelerated Solvant Extraction)

BAC.C12 = Benzyldiméthyldodécylammonium chloride

BAC.C14 = Benzyldiméthyltétradécylammonium chloride

BAC.C16 = Benzyldiméthylhexadécylammonium chloride

BFT = Bifenthrine

BIT = 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one

CBY = Cybutryne (aussi connu sous le nom Irgarol 1051)

CBZ = Carbendazime

CEREMA = Centre d'Études et d'expertise sur les Risques, l'Environnement, la Mobilité et l'Aménagement

CFC = ChloroFluoroCarbones

CMIT = 5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one

CNL = Campagne Nationale Logements (menée par l'OQAI)

CSTB = Centre Scientifique et Technique du Bâtiment

CPMT = Cyperméthrine

DCM = Dichlorométhane

DCOIT = 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-one (aussi connu sous le nom Kathon 930)

DIU = Diuron

ECHA = Agence Européenne des produits Chimiques (de l'anglais *European Chemicals Agency*)

EI = Étalon interne

ENPC = École Nationale des Ponts et Chaussées

EUP = Eau Ultra Pure

FIP = Fipronil

IPBC = Iodopropynyl butylcarbamate

IPU = Isoproturon

IPU.D6 = Isoproturon deutéré

LC = Chromatographie Liquide (de l'anglais *Liquid Chromatography*)

LQ = Limite de Quantification

LS = Limite Supérieure (de quantification)

LEESU = Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

MAE = Extraction assistée par micro-ondes (de l'anglais Microwave Assisted Extraction)

MCPP = Mécoprop

MeOH = Méthanol

MIT = 2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one

MS/MS = Spectrométrie de Masse en tandem (de l'anglais *Mass Spectrometry*)

OIT = 2-Octyl-4-isothiazolin-3-one

OQAI = Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur

PM2.5 et PM10 = Particules en suspension (de l'anglais Particule Matter) inférieures respectivement à 2.5 et 10 micromètres

PMT = Perméthrine

PT = Produit de Transformation

PUF = Filtre en Mousse Polyuréthane (de l'anglais PolyUrethane Foam)

RPB = Règlement sur les Produits Biocides

TB = Terbutryne

TEB = Tébuconazole

THB = Thiabendazole

TBZ = Terbuthylazine

TBZ.D5 = Terbuthylazine deutéré

UE = Union Européenne

UPEC = Université Paris-Est Créteil

VGAI = Valeur Guide de l'Air Intérieur

Introduction

Le 23 novembre 2020, la Commission Européenne (CE) sort un communiqué de presse concernant l'amélioration sensible de la qualité de l'air en Europe durant les dix dernières années. Selon ce communiqué, la comparaison entre le nombre de décès prématurés dû aux particules fines (PM) entre 2009 et 2018 nous montre une diminution d'environ 60 000 décès pour un ensemble de 41 pays européens[1]. C'est aujourd'hui 417 000 décès qui sont imputés à l'exposition aux PM.

En effet, la qualité de l'air a des répercussions sur la santé des habitants. De nombreuses mesures ont été prises pour réduire la quantité de PM ingérée, comme par exemple l'instauration de zone de faible émission dans les grandes villes où certains types de véhicules très émetteurs de PM sont prohibés. Les instances travaillant sur la qualité de l'air s'intéressent de plus en plus aux biocides qui représentent une nouvelle source de pollution avec les micropolluants.

Faisant leur apparition durant la fin des années 50 dans la littérature scientifique, l'exposition aux biocides et leurs risques sanitaires associés se sont rapidement imposés comme des sujets d'intérêts (Figure 1 gauche).

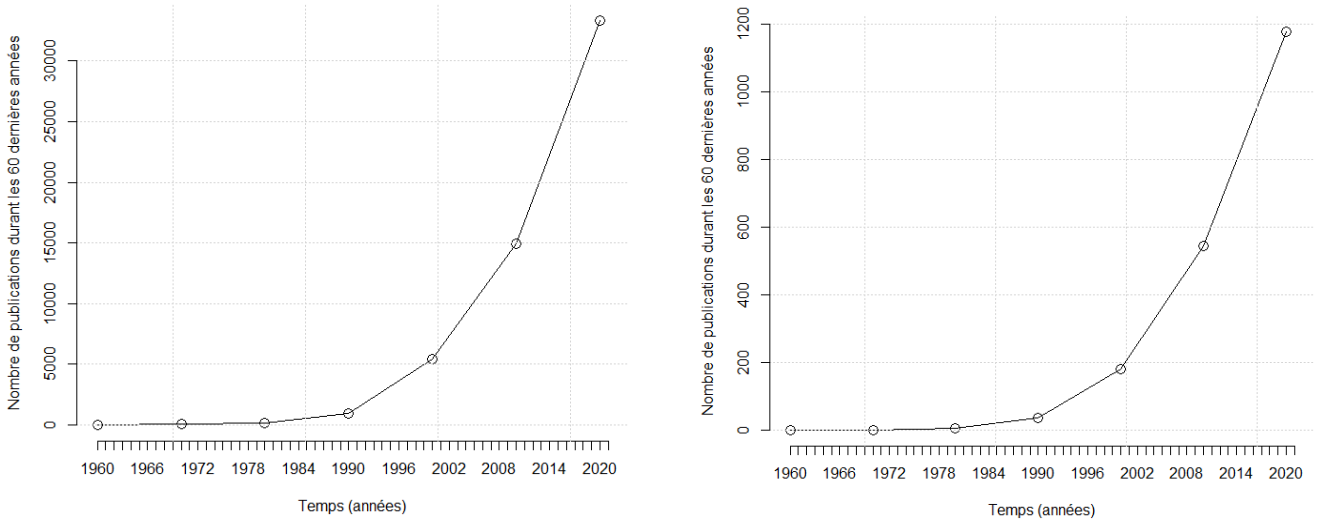

Figure 1. Evolution du nombre de publications scientifiques au cours des 60 dernières années pour les mots-clés "Biocides" (à gauche) et "Biocides indoor" (à droite) sur le moteur de recherche scientifique La Source de l'ENPC

Même si la tendance est à la hausse, les données sur les biocides intérieurs restent très peu nombreuses (Figure 1 droite). Sur les 33 329 publications portant sur les biocides entre le 01/01/2011 et le 31/12/2020, seulement 1 177 évoquaient les biocides dans l'intérieur (sachant que l'intérieur s'intéressent aussi bien aux bureaux qu'aux écoles et aux habitations).

Il est donc urgent d'alimenter la littérature scientifique nationale et internationale sur l'exposition des biocides dans les foyers pour pouvoir ensuite étudier les risques que ceux-ci représentent et agir en conséquence.

[1] Evaluation réalisée par l'Agence Européenne pour l'Environnement (AEE) dans leur rapport intitulé « Qualité de l'air en Europe – rapport 2020 ».

1. Présentation des objets d'étude

1.1 Définition des biocides

1.1.1 Etymologie

Le dictionnaire de l'Académie nationale de Pharmacie définit le mot biocide par son origine du grec βιος/bíos signifiant l'existence, la vie et cædĕre pour l'action de frapper, de massacrer, de tuer. D'un point de vue purement étymologique, un produit qualifié de biocide est donc une substance qui tue le vivant. La définition généralement admise pour un biocide que l'on retrouve dans ce même dictionnaire est la suivante : « Une substance active ou préparation contenant une ou plusieurs substances actives destinée à détruire, repousser ou rendre inoffensifs des organismes nuisibles à prévenir l'action ou à la combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique »[2].

1.1.2 Définition réglementaire

Le Règlement sur les Produits Biocides (RPB, règlement de l'UE n°528/2012) vise à réguler la mise sur le marché des substances biocides ainsi que leur(s) utilisation(s) sur la scène européenne. Cette régulation a pour mission de conserver au maximum une protection de la population face aux risques que représentent les produits biocides.

Ce texte a, pour mener à bien les missions de protection et d'harmonisation au niveau de l'Union Européenne, définit 22 types de produits biocides regroupés en 4 familles (Tableau 1) : les désinfectants, les produits de protection, les produits de lutte contre les nuisibles, les autres (Source : ECHA[3]).

Tableau 1. Les 22 types de biocides divisés en 4 familles (désinfectants, produits de protection, produits de lutte contre les nuisibles, autres) (Source : ECHA)

N° du type	Définition du type
1	Hygiène humaine
2	Désinfectants et algicides non destinés à l'application sur l'humain ou l'animal
3	Hygiène vétérinaire
4	Alimentation
5	Eau potable
6	Conservation des produits pendant le stockage
7	Conservation des films
8	Conservation du bois
9	Conservation des matériaux en fibres, cuir, caoutchouc et polymères
10	Conservation des matériaux de construction
11	Conservation des liquides de refroidissement et systèmes de traitement
12	Anti-moisissures
13	Produits de protection des fluides de travail ou de coupe
14	Rodenticides
15	Avicides
16	Molluscicides, vermicides et autres produits contrôlant les invertébrés

[2] Définition du terme « Biocide » d'après le dictionnaire de l'Académie nationale de Pharmacie (http://dictionnaire.acadpharm.org/w/Biocide), consulté le 04/04/21

[3] Comprendre le règlement sur les produits biocides, section Législation/BPR du site de l'ECHA (https://echa.europa.eu/fr/regulations/biocidal-products-regulation/understanding-bpr), consulté le 04/04/21

17	Piscicides
18	Insecticides, acaricides et autres produits contrôlant les arthropodes
19	Répulsifs et appâts
20	Contrôle des autres vertébrés
21	Produits anti-salissures
22	Taxidermie et embaumements

Ainsi, chaque substance active biocide se voit obtenir une autorisation de mise sur le marché pour un type de produit spécifique (une substance rentrant dans plusieurs types de produits devra faire l'œuvre d'une autorisation de mise sur le marché pour chaque type). Des études préalables réalisées par un Etat membre de l'UE désigné doivent montrer que la substance active ne présente pas de menace pour la population. La demande d'autorisation de mise sur le marché doit également comprendre une synthèse de l'efficacité du produit biocide, des risques pour l'Homme et pour l'environnement[4].

1.2 Les biocides sélectionnés

Au cours de ce stage, je me suis intéressé à 18 biocides différents que l'on peut regrouper en 7 familles différentes (Figure 2). Cette liste de 18 tient son origine de la thèse de Claudia Paijens soutenue en 2019. Son intitulé de thèse étant « Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine », Claudia a identifié les biocides les plus

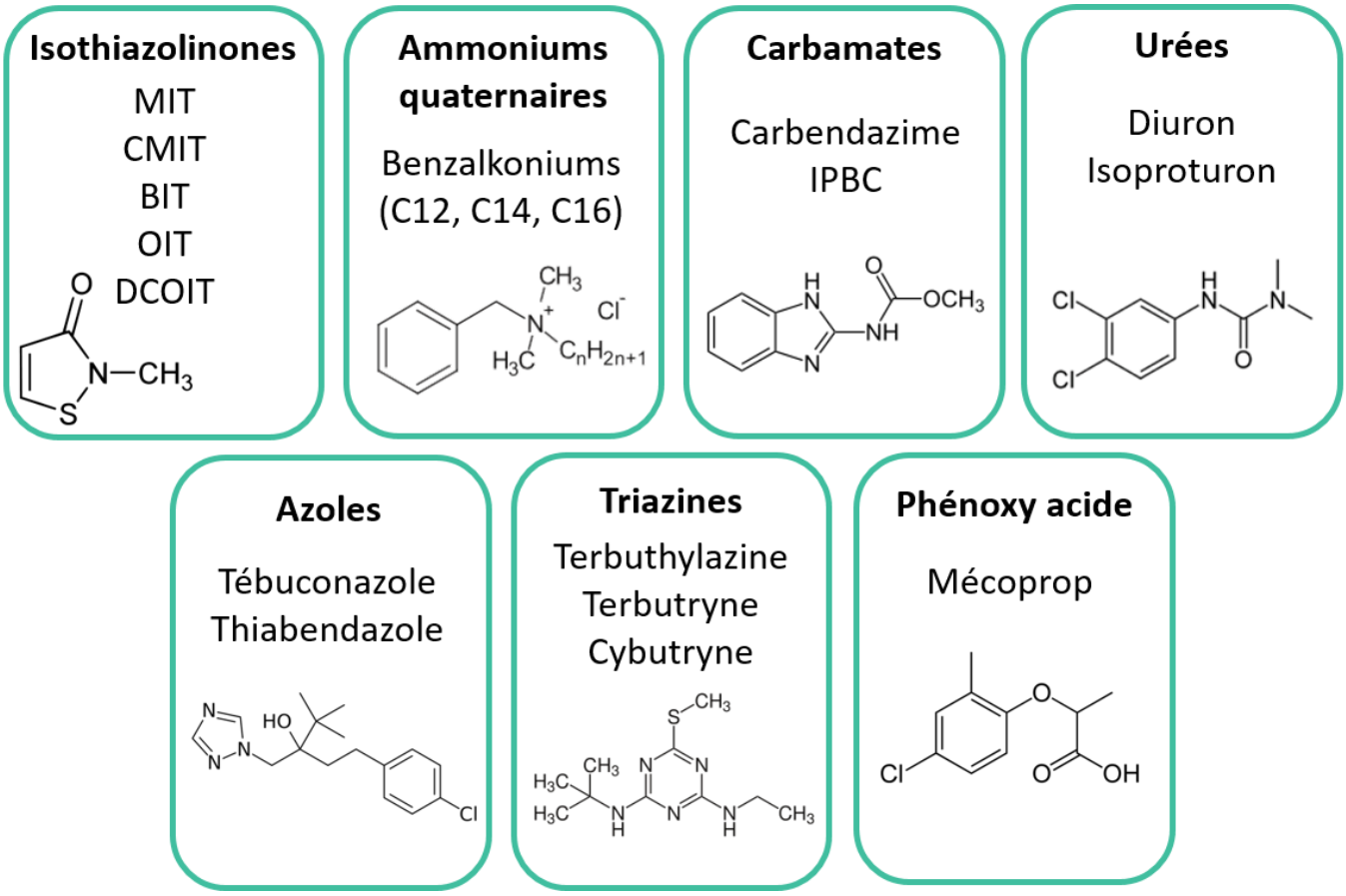

Figure 2. Listes des 18 biocides étudiés regroupés en 7 familles (Crédit : Bertille Bonnaud)

[4] L'évaluation des produits biocides, comment ça marche ? sur le site de l'ANSES (https://www.anses.fr/fr/content/l%C3%A9valuation-des-produits-biocides-comment-%C3%A7a-marche), consulté le 09/08/21

communément utilisés dans le domaine des matériaux de construction (toitures, tuiles, peintures de toiture, conservation des matériaux en bois, additifs aux enduits de façade) et vérifié leur présence dans la littérature scientifique. Ce travail a également montré l'usage domestique de ces substances comme désinfectant ou conservateur. De son étude est ressorti une liste de 18 biocides prioritaires (le choix ayant été fait sur la fréquence d'utilisation des produits, leur absence de documentation et leur risque associé).

1.3 Contexte sociétal, environnemental et scientifique

1.3.1 L'usage domestique de biocides

Les biocides sont utilisés depuis longtemps par les particuliers pour pouvoir se défendre contre la prolifération ou la présence de nuisibles, mais aussi pour désinfecter des matériaux, améliorer les conditions de stockage de produits ou encore empêcher l'apparition de salissures. Certains types de produits sont plus susceptibles d'être retrouvés dans les habitats particuliers comme les TP 1, 4, 5, 18, 19 (respectivement hygiène humaine, alimentation, eau potable, insecticides, répulsifs) et il en va de même pour les types utilisés dans la construction avec tous les produits de protection et d'entretien. On retrouve d'ailleurs dans l'article de Claudia Paijens provenant du *Journal of Hazardous Materials* (Paijens et al. 2021) une référence à ces biocides utilisés dans la construction qui sont retrouvés dans les eaux usées et ayant des origines domestiques (ces eaux usées se retrouvent ensuite dans les débordements d'égouts unitaires franciliens).

Il parait donc nécessaire d'évaluer l'exposition domestique par air intérieur aux 18 biocides priorisés pour pouvoir comparer les valeurs d'exposition aux Valeurs Guides de l'Air Intérieur (VGAI) si elles existent. Dans le cas où les VGAI ne seraient pas encore disponibles, ces valeurs d'exposition serviraient à fournir des données d'exposition en France et à l'international. Certaines structures sont missionnées pour calculer ces valeurs comme l'Observatoire de la qualité de l'air intérieur.

1.3.2 Observatoire de la qualité de l'air intérieur

L'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI) a vu le jour durant le mois de juillet 2001. Sa mission est de déterminer l'exposition de la population vis-à-vis de la pollution dans l'air intérieur ainsi que les risques associés à cette même exposition. Cette mission est dictée par trois ministères (le logement, la santé et l'écologie) ainsi que l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME), le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) et l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'alimentation, de l'Environnement et du travail (ANSES). Pour la mener à bien, l'OQAI a lancé en 2003 – 2005 la première Campagne Nationale Logements (CNL). Elle visait l'établissement d'un premier état des lieux de la qualité de l'air intérieur que l'on retrouve dans les logements de la France métropolitaine. Cette campagne a permis d'étudier différents polluants dans l'air intérieur : le monoxyde de carbone, les PM2.5 et PM10 (particules en suspension dans l'air inférieures respectivement à 2.5 et 10 µm), des composés organiques volatils, le CO_2, des allergènes[5]…

Dans l'objectif d'appréhender les impacts des évolutions des habitudes de vie et du parc de logements en France, l'OQAI a décidé de lancer en novembre 2020 une deuxième version de la CNL (Figure 3). Cette deuxième campagne qui doit se terminer en fin 2022 – début 2023 s'intéresse à plus de 170 polluants dans l'air intérieur. Parmi ces 170, on retrouve les polluants présents dans le CNL1 avec d'autres familles comme les pesticides. Il y aura donc une comparaison des valeurs mesurées dans la première et la deuxième campagne pour analyser les influences des changements

[5] Campagne nationale Logements, Etat de la qualité de l'air dans les logements français Rapport final (p. 7)

Figure 3. Résumé chiffré de la Campagne Nationale Logement 2 (Source : OQAI)

d'utilisation de produits domestiques, des matériaux de construction ou encore de modes de vie. Les concentrations de polluants n'ayant pas de référence dans la première campagne seront utilisés pour construire des VGAI ou serviront de référence.

1.3.3 Le projet ANR Biocid@Home

Le projet Biocid@Home (2021 – 2024) est porté par la chargée de recherche de l'École des Ponts Adèle Bressy. De son intitulé complet « Biocides at home : emissions, potential exposure and reduction solutions », ce projet interdisciplinaire (hydrologie, économie, chimie, sciences humaines et sociales) a comme missions la quantification de l'exposition des biocides à l'échelle des bâtiments et la limitation de leurs influences sur l'environnement et les conditions sanitaires. Il vise à mesurer les biocides dans différentes matrices (eaux grises, air intérieur avec les fractions particulaires et gazeuses) et d'évaluer les rejets de l'habitat vers l'environnement.

Le déroulement du projet se fera selon quatre objectifs comme le décrit la Figure 4 ci-dessous.

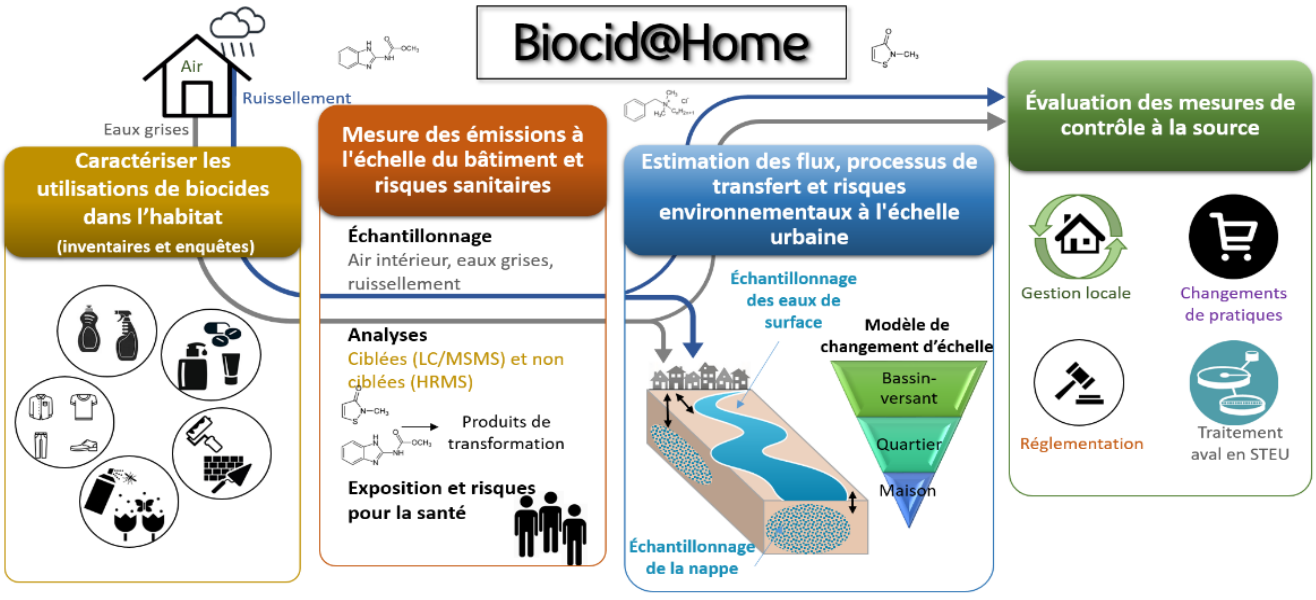

Figure 4. Description des 4 objectifs du projet Biocid@Home (Crédit : Adèle Bressy)

Mon stage de recherche se situe quant à lui dans le deuxième bloc intitulé « Mesure des émissions à l'échelle du bâtiment et risques sanitaires » et se concentre sur l'analyse des 18 biocides présentés dans la partie 1.2. Je prévois également de poursuivre en thèse au LEESU avec comme directeur de thèse Régis Moilleron et Adèle Bressy en tant que co-encadrante. Mon sujet de doctorat sera développé autour de ce projet Biocid@Home et notamment autour de ces quatre objectifs.

1.4 Définition des objectifs du stage

Les objectifs du stage peuvent être séparés en 4 parties distinctes qui se sont suivies dans l'ordre chronologique :

- **Détermination de la pertinence des biocides à étudier dans l'air intérieur** (leur présence dans la littérature, les valeurs d'exposition d'autres études dans l'air intérieur pour les 18 biocides sélectionnés, les méthodes d'analyse fréquemment utilisées),
- **Choix de la méthode de prélèvement et optimisation des paramètres** (c'est-à-dire l'appareil que j'utilise pour prélever avec les réglages associés, le prétraitement que j'effectue sur les échantillons),
- **Préparation du plan d'échantillonnage** (réflexion sur le nombre de foyers, le protocole d'échantillonnage avec par exemple la fréquence de prélèvement ou encore la durée, la surface étudiée…),
- **Réalisation d'une campagne de mesure** (qui permet d'optimiser et de valider le protocole d'échantillonnage et de vérifier l'exploitation des résultats).

2. État de l'art sur les biocides dans l'air intérieur

2.1 Qualité de l'air intérieur

L'air intérieur peut être définit par trois fractions différentes qui possèdent des caractéristiques distinctes (Figure 5). On y trouve la fraction gazeuse, la fraction particulaire (regroupement en suspension de particules solides potentiellement liées à des polluants) et la fraction poussière (également regroupées mais à la surface du sol).

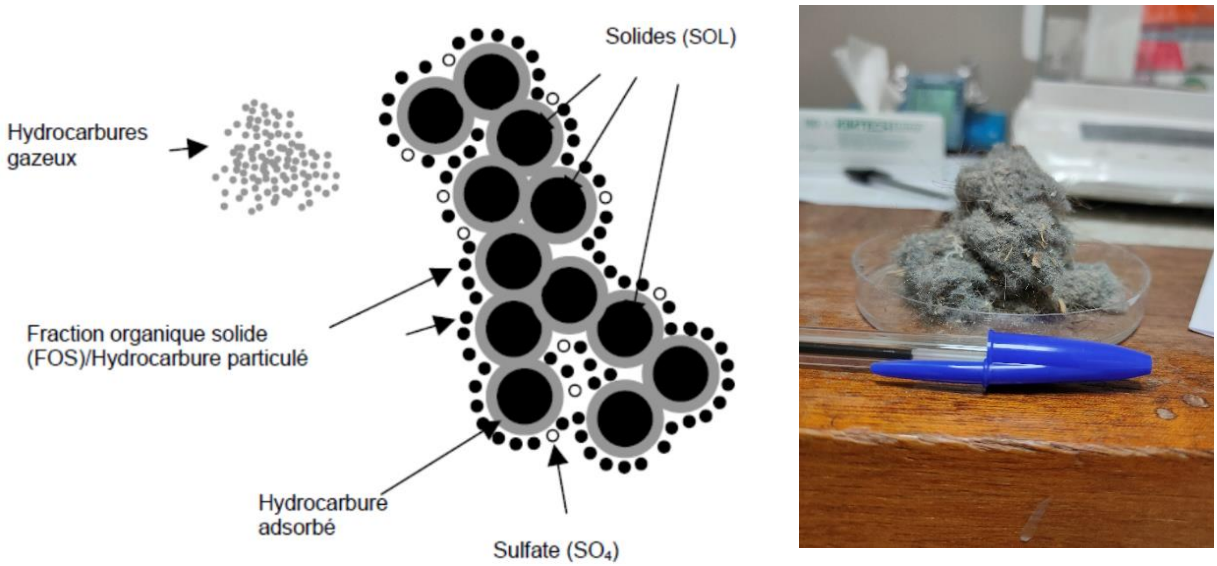

Figure 5. Description des trois phases de l'air intérieur : phase gazeuse et particulaire (gauche) et les poussières intérieures (droite) (Source : Évaluation de l'exposition aux particules des émissions de moteur diesel IRSST & Crédit photo : Pierre Martinache)

Il peut y avoir des interactions entre ces trois fractions de l'air intérieur, notamment des phénomènes de sorption/désorption qui font passer des substances de la fraction gazeuse à la fraction particulaire et inversement. Ces phénomènes sont régis par plusieurs paramètres, notamment le taux de renouvellement de l'air dans les pièces étudiées ou la volatilité des substances. La gravité joue également un rôle dans les échanges entre fractions en déposant les particules les plus lourdes dans la fraction poussière. Il faut prendre en compte les mouvements des masses d'air au sein des pièces étudiées qui sont d'origines diverses (ventilation, activités humaines, animaux…).

En fonction de la fraction analysée, les polluants recherchés ne sont pas identiques. En effet, les études sur les poussières visent plutôt la détection de contamination en matières plastiques (microplastiques), des hydrocarbures aromatiques polycycliques, des pesticides, des métaux traces… Ces polluants se retrouvent dans les études sur la fraction particulaire avec l'ajout des PM2.5, PM10 et certaines substances allergènes comme le pollen. Celles sur la fraction gazeuse permettent en revanche de s'intéresser à des molécules ou familles de molécules plus volatiles comme le dioxyde de carbone, l'argon, le monoxyde de carbone, des polluants organiques persistants volatils, des gaz à effet de serre comme les CFC (ChloroFluoroCarbones)…

La majorité des études sur les substances biocides et particulièrement les pesticides portent sur des environnements extérieurs ou des situations post-applications. Il est pourtant essentiel d'étudier l'exposition des habitants dans leur logement qui représente une part prépondérante dans une

journée traditionnelle (minimum 7-8h en moyenne par jour, Lopez et al (2021)). De plus, l'étude de l'air intérieur est primordiale en raison des concentrations en micropolluants qui sont généralement plus importantes qu'à l'extérieur (Laborie et al. 2016; Wallace 1985).

2.2 Synthèse des techniques employées pour étudier l'air intérieur

2.2.1 Le prélèvement d'air

2.2.1.1 Actif

Le premier type de prélèvement que l'on peut retrouver dans la littérature consiste à aspirer l'air d'une pièce ou à l'extérieur avec une pompe. L'air ainsi aspiré passe à travers un premier filtre (généralement un filtre en quartz ou en fibres de verre) pour fixer la fraction particulaire de l'air. La fraction gazeuse filtrée est ensuite piégée dans une matière adsorbante (pour les micropolluants semi-volatils il s'agit principalement de la mousse PUF et de la résine XAD 2, voir Figure 6). Cette matière permet de fixer les micropolluants de la phase gazeuse de l'air. La fixation des polluants sur la matière se fait par diffusion forcée à travers la surface.

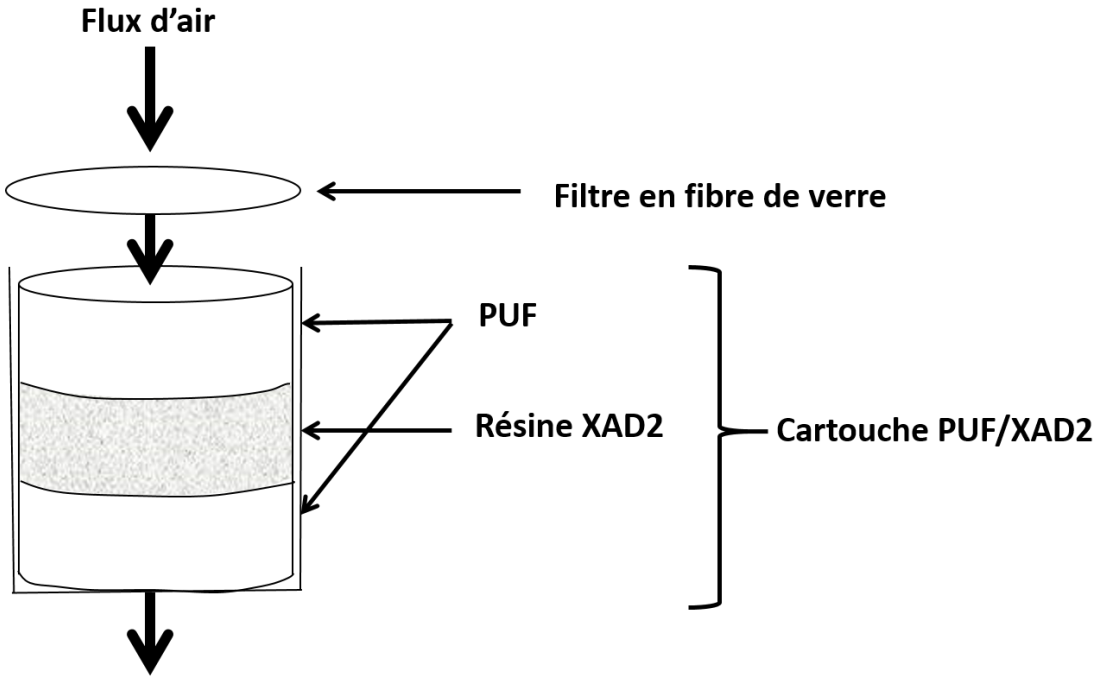

Figure 6. Schéma fonctionnel d'un préleveur actif (pompe) avec un filtre et une phase adsorbante (Source : Cours intitulé « Technique de prélèvements atmosphériques (air et retombées) » conçu par Elodie Moreau-Guigon)

Ainsi, l'avantage de cette méthode de prélèvement est de pouvoir traiter un grand volume d'air et donc d'analyser des quantités plus grandes de polluants. Le second avantage réside dans la possibilité de comparer les concentrations en polluants dans les deux fractions particulaire et gazeuse. Cependant, les avantages peuvent être nuancés par le bruit provoqué par la pompe qui est contraignant pour les campagnes de prélèvement chez les habitants. De plus, le matériel est plus cher pour des prélèvements actifs que pour des prélèvements passifs.

2.2.1.2 Passif

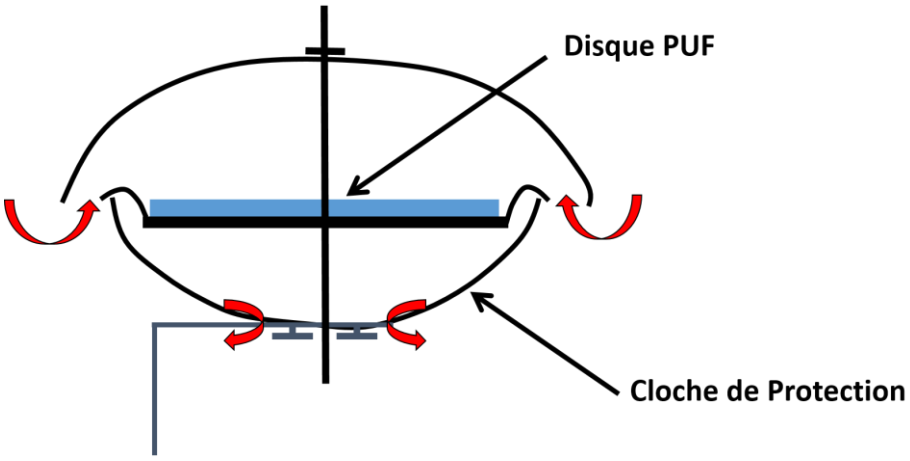

Figure 7. Schéma fonctionnel d'un préleveur passif (sans pompe) avec une matière adsorbante (Source : Cours conçu par Elodie Moreau-Guigon)

Le prélèvement par voie passive est quant à lui plus simple d'utilisation. Les polluants se fixent également à une matière adsorbante identique à celles utilisées pour la voie active. Il n'y a cependant pas de filtre ni de pompe et la matière se trouve dans un réceptacle qui la protège des vents (Figure 7). Ce prélèvement repose donc uniquement sur le phénomène de diffusion moléculaire[6] (régi par la loi de Fick). Néanmoins, il est nécessaire de calibrer l'outil pour calculer la concentration dans l'air ce qui nécessite de connaître la vitesse de déplacement de l'air en fonction du temps (ou au moins une vitesse moyenne) à l'emplacement du dispositif.

Le prélèvement passif peut donner accès à une cartographie des polluants dans les logements. En effet, comme le préleveur est fixe et que les polluants se fixent dessus de façon passive et locale, il est possible de situer géographiquement la pollution. On peut donc retracer l'origine d'une contamination grâce à ce système.

2.2.1.3 Paramètres influençant le prélèvement

On retrouve dans les prélèvements d'air un ensemble de paramètres indépendants du type de prélèvement (actif ou passif) qui influence les concentrations finales en polluants. Parmi eux, la hauteur de prélèvement qui varie dans la littérature de 1 mètre (Li, Lydy, et You 2016; López et al. 2021) à 2 mètres d'altitude (Esteve-Turrillas, Pastor, et de la Guardia 2006; Sanjuán-Herráez et al. 2011).

La période durant laquelle la campagne de prélèvement est effectuée influence également les résultats. En effet, les concentrations peuvent varier avec le taux de renouvellement de l'air dans la pièce étudiée. Ce taux a tendance à être plus faible en hiver en raison des contraintes thermiques. La saison joue également un rôle car en fonction du mois dans lequel on se situe dans l'année, les zones agricoles seront plus ou moins propices à une utilisation de produits pesticides.

D'autres facteurs peuvent avoir un impact sur les concentrations comme :

[6] Le prélèvement passif des gaz et vapeurs, une méthode simple et performante, sur le site camip (http://www.camip.info/nous-avons-lu-pour-vous/Identification-et-evaluation-des/Evaluation-des-risques/article/le-prelevement-passif-des-gaz-et), consulté le 16/08/21

- Le choix de la matière adsorbante (PUF, XAD2, sandwich des deux pour capter une gamme plus large de micropolluants),
- La durée d'exposition de l'ordre de l'heure pour les plus courtes (Marín et al. 2004) à celui de la semaine (Horn, Jann, et Wilke 2003; Laborie et al. 2016),
- Le type d'étude avec un prélèvement durant l'application de biocides en spray ou post-application (Li, Lydy, et You 2016) ou une évaluation de l'exposition en temps normal (López et al. 2021).

C'est donc pour tous ces facteurs que les prélèvements sont complétés par des questionnaires qui visent à récupérer un maximum d'informations sur le lieu de prélèvement, les conditions (température, pression, humidité), la temporalité (mois de prélèvement, durée, fréquence) et les modes de vie des utilisateurs (utilisation de produits spécifiques, chaussures gardées dans la maison, aération…).

2.2.2 Le prélèvement des poussières

Le prélèvement de poussière peut se faire de différentes manières. Tout d'abord, on peut utiliser un aspirateur avec des sacs d'aspiration comme dans la plupart des études menées sur les poussières (Kalra et al. 1993; Regueiro et al. 2006; Mahler et al. 2009). Cela permet d'obtenir toutes les poussières y compris les plus fines.

D'autres études utilisent des balais pour regrouper les poussières avant de les déposer dans un sac qui ira au congélateur (Ali et al. 2012; Shi et al. 2020).

Enfin, certaines études prélèvent les poussières sur des meubles au lieu des poussières du sol. Ces prélèvements se font à l'aide de lingettes qui retiennent les poussières (Liu et al. 2018; Schieweck et al. 2005). Les chercheurs utilisent parfois des matériaux dimensionnés pour récupérer des poussières sur une surface définie (Liu et al. 2018).

2.2.3 L'extraction de l'air et des poussières

Après leur récolte, les échantillons de poussières sont préparés pour l'extraction. Pour obtenir l'échantillon le plus homogène possible, il faut passer par l'étape de tamisage. Dans la littérature, le tamisage peut aller de plus de 1 mm (Htut 1994) jusqu'à 0,05 mm (Liu et al. 2018). La phase gazeuse (PUF/XAD2 voir Figure 8) et la phase particulaire (filtre de verre ou de quartz) ne nécessitent pas de préparation avant l'extraction.

Figure 8. Photo d'un morceau de mousse polyuréthane (PUF) à gauche et de la résine XAD 2 à droite (Crédit photo : Google image)

L'extraction des biocides se fait toujours avec l'aide de solvants. Les mélanges de solvants varient en fonction des études (utilisation d'hexane, de dichlorométhane, de méthanol, d'acétone…). Dans le but d'accélérer l'extraction des biocides contenus dans l'échantillon vers le mélange de solvants, la solution peut être chauffée. On appelle cette technique extraction au soxhlet. Deux autres techniques sont utilisées pour accélérer le processus : l'extraction par micro-ondes (en anglais MAE pour Microwave Assisted Extraction, permet de chauffer plus rapidement et de diminuer les volumes de solvants utilisés) et l'extraction accélérée au solvant (en anglais ASE pour Accelerated Solvent Extraction, permet de chauffer et de régler la pression et diminuer les volumes également).

Ces méthodes d'extraction sont multipliables, c'est-à-dire qu'un protocole d'extraction des biocides peut contenir deux ou trois cycles d'extraction ASE à la suite par exemple. Cela permet d'extraire plusieurs fois les biocides et de favoriser la récupération de tous les biocides de l'échantillon.

2.3 Niveaux de concentration des biocides en fonction de la fraction

2.3.1 Concentrations durant l'application de produits biocides

Les études portant sur les mesures d'exposition face aux produits biocides lors de l'application en tant que spray montrent des valeurs logiquement plus élevées que celles traitant de conditions hors application. L'acétamipride (un insecticide) a été relevé de manière active à des concentrations supérieures à 13 µg/m^3 lors de son utilisation en tant que spray (mesures réalisées au niveau du nez des travailleurs) dans la fraction gazeuse (Marín et al. 2004).

La perméthrine et la bifenthrine ont été mesurées quant à elles juste après l'application de produits biocides (insecticides dans un sous-sol) pendant deux semaines. Les matériaux adsorbants ont été changés tous les jours au début puis tous les 2-3 jours vers la fin du prélèvement. Les concentrations relevées à l"aide de préleveurs passifs montrent une absence de bifenthrine, mais une présence post-application de la perméthrine avec 3,182 ng/capteur dans la journée qui suit l'application (Raeppel, Appenzeller, et Millet 2015).

L'étude Gallart-Mateu, Armenta, et de la Guardia (2016) s'est intéressée à plusieurs produits phytosanitaires dont le pesticide appelé diuron (un herbicide) pendant la dispersion extérieure (et dans les zones de récolte et de mélange/emballage en intérieur. Interdit en France depuis 2008 pour utilisation phytosanitaire, le diuron reste légal comme pesticide en Bulgarie et en l'occurrence ici en Espagne[7]. Les préleveurs actifs n'ont pas détecté le diuron (sous les limites de quantification), mais le chlorpyrifos (anti-chenille et produit utilisé notamment en France pour les épinards encore en 2017[8]) a été détecté dans le secteur packaging à 2,426 mg/m^3 (fraction gazeuse).

2.3.2 Concentrations hors application

L'analyse des biocides dans l'air intérieur hors application est relativement peu documentée dans la littérature scientifique en comparaison des études lors d'application avec les produits phytosanitaires. On trouve cependant des études qui comparent la présence et la concentration de produits biocides dans les fractions gazeuse et particulaire. C'est le cas de Laborie et al (2016) qui

[7] Rapport du CEREMA intitulé « Étude de la problématique de pollution des eaux par le Diuron, cas de la Bretagne » et daté d'avril 2017.

[8] Fin de l'insecticide chlorpyrifos, les alternatives sont déjà là, sur le site The Conversation (https://theconversation.com/fin-de-linsecticide-chlorpyrifos-les-alternatives-sont-deja-la-122665), consulté le 19/08/21

a quantifié la cyperméthrine (insecticide) dans des maisons et des appartements avec un préleveur actif à côté de Paris. Elle est retrouvée dans les maisons à 4,66 ± 1,8 ng/m^3 (gaz) et 7,34 ± 5,5 ng/m^3 (particule). Les appartements sont eux à 4,5 ± 6,7 ng/m^3 (gaz) et 14,98 ± 18,3 ng/m^3 (particule). Les « ± » représentent l'écart de l'échantillon.

L'isoproturon (abrégé IPU, herbicide) et le mécoprop (abrégé MCPP, herbicide) ont été utilisés dans le cadre d'une ferme expérimentale de l'INRA (Institut National de Recherche Agronomique) avec du maïs et du vin (Millet et al. 1997). Le prélèvement actif s'est fait dans la cour de la ferme qui se trouve à 5 kilomètres de Colmar et 20 mètres des champs. Même si l'expérience s'est déroulée à l'extérieure, l'IPU a été trouvé à 3,5 ng/mL [Non Détecté = ND ; 9] dans la fraction gazeuse et 2,4 ng/mL [ND ; 7] dans la fraction particulaire. Le MCPP était dans des concentrations supérieures avec 22 ng/mL [4 ; 100] dans la fraction gazeuse et 15 ng/mL [ND ; 80] dans la fraction particulaire. Les maximums furent atteints pour les périodes post-traitement. Cependant, d'autres pics de biocides ont été constatés durant l'année de prélèvement (1992) sans traitement (par exemple 60 ng/mL pour le MCPP et 7 ng/mL pour l'IPU dans la phase gazeuse).

Il ressort de ces deux études qui ont évalué la répartition gaz/particule des biocides que plusieurs facteurs peuvent jouer sur la répartition avec comme paramètres prépondérants la volatilité (qui dépend de la structure et de la composition de la molécule et donc de la famille à laquelle elle appartient) et la température de l'air. Il est également question de l'influence du temps de prélèvement sur la répartition qui pourrait être à l'origine (dans le cas d'un prélèvement trop long) d'une migration des micropolluants depuis le filtre vers le matériau adsorbant (Millet et al. 1997).

En ce qui concerne la contamination aux biocides dans les poussières intérieures, elle est généralement plus forte qu'en extérieur. Les données de Mahler et al (2009) comparent la concentration en fipronil et ses produits de transformation (insecticide et acaricide) dans les poussières intérieures (24 appartements au rez-de-chaussée) et extérieures (places de parking associées aux appartements) à Austin (Texas, États-Unis). Le fipronil ainsi que ses produits de transformation (PT) sont toujours plus concentrés à l'intérieur. En effet, la concentration moyenne du fipronil dans les poussières est de 88 µg/kg à l'intérieur contre 5,5 µg/kg à l'extérieur. Le principal PT du fipronil, le fipronil sulfide, est retrouvé avec une teneur de 3,5 µg/kg à l'intérieur et 0,21 µg/kg à l'extérieur (Figure 9).

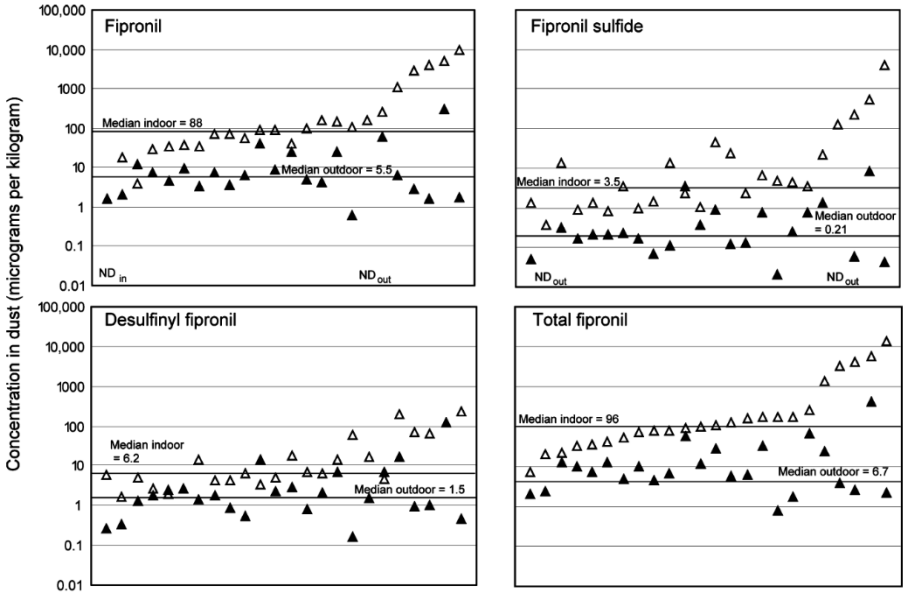

Figure 9. Médianes des concentrations (µg/kg) en fipronil, fipronil sulfide, désulfinyl fipronil et la somme des trois dans les poussières intérieures (triangles vides) et extérieures (traingles pleins) (Source : Mahler et al., 2009)

Une étude similaire a été réalisée sur les poussières intérieures dans 377 maisons et 59 bureaux de trois grandes villes chinoises. Sur l'ensemble des échantillons, le fipronil est détecté à 2,2 ± 1,98 ng/g. Certains groupes d'échantillons sont plus chargés que d'autres comme la ville de Wuhan 2019 qui a une moyenne de 9,94 ± 7,75 ng/g contre 0,69 ± 0,55 ng/g pour Wuhan 2016. Cette augmentation est expliquée par Shi et al (2020) comme étant la différence de saison pour le prélèvement entre les deux années (respectivement automne et été pour 2016 et 2019). Néanmoins, l'hypothèse d'un changement de pratique est aussi envisagée avec notamment l'utilisation de produits antipuces pour les animaux de compagnie.

2.4 Un domaine d'étude récent et incomplet

En résumé, le domaine d'étude des biocides dans l'air intérieur reste encore aujourd'hui très peu documenté. La plupart des études datent d'une décennie maximum. Elles ne traitent cependant pas tous les biocides qui sont compris dans le travail que je vais produire.

L'état de l'art de la littérature scientifique permet de conclure sur une forte présence des études durant ou après l'application de produits phytosanitaires. Les analyses sur l'air intérieur en temps normal traitent de quelques biocides en particulier (fipronil, les pyréthrinoïdes avec la cyperméthrine et la perméthrine, diuron).

Les isothiazolinones (MIT, CMIT, BIT, OIT, DCOIT), les ammoniums quaternaires (BAC C12, BAC C14, BAC C16), les carbamates (CBZ, IPBC), les azoles (TEB, THB) et les triazines (TBZ, TB, CBY) ne possèdent pas de référence en ce qui concerne leur concentration dans l'air intérieur. Cette étude permettra donc de fournir des données d'exposition et donc de mettre en avant une possible pollution de l'air intérieur par les biocides (qui serait suivi d'analyse des risques).

Néanmoins, l'analyse des 18 biocides ciblés dans l'air intérieur et notamment dans les fractions gazeuse et particulaire nécessite un préleveur d'air avec une pompe et du matériel adsorbant spécifique que le laboratoire ne possède pas étant donné sa spécialité (le LEESU est expert dans l'analyse des échantillons environnementaux de type eau ou sol). En attendant l'achat d'un tel matériel, je me suis donc focalisé sur les prélèvements de poussières qui constituent une partie de l'air intérieur et qui nécessite un matériel plus accessible.

3. Prélèvement de poussières

3.1 Mode de prélèvement et conservation

Les poussières ont été récupérées avec un aspirateur qui comporte un sac. Cette décision se justifie par le fait que les balais ne permettent pas l'aspiration de poussières sur les tapis ou d'autres surface non lisses. De plus, l'aspiration dans un sac permet une meilleure récupération comparée à un prélèvement avec un aspirateur sans sac car plusieurs filtres opèrent et captent toutes les poussières, même les plus fines.

Tous les sacs d'aspirateur ont été remplis, fermés puis stockés à l'obscurité en attendant la phase de tamisage. Après le tamisage, les échantillons sont conservés dans des vials ambrés et étiquetés comme ceux présentés sur la Figure 10. Ces vials sont fermés à l'aide de leur bouchon téfloné dédié et déposés dans le congélateur à – 20 °C.

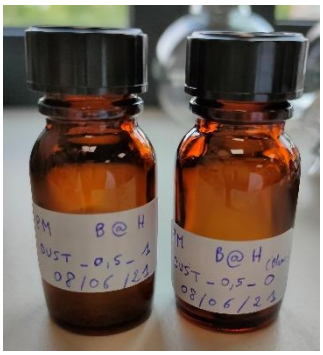

Figure 10. Photographie des vials ambrés utilisés pour stocker les poussières tamisées (Crédit : Pierre Martinache)

3.2 Campagnes réalisées

Pour obtenir des sacs d'aspirateur dans le cadre de mon étude, j'ai sollicité les membres du laboratoire. Cette opportunité m'a permis de leur donner l'aspirateur avec un sac pour prélever et récupérer par la suite le sac fermé et rempli. Cependant, la campagne ayant commencée tardivement (entre le temps d'acheter l'aspirateur et d'effectuer les prélèvements), la période n'étant pas propice (moins de personnes au laboratoire en raison du Covid-19 et durant l'été) et le timing étant séré (durée du stage relativement court vis-à-vis du temps de bibliographie, de préparation et d'analyse), la décision de récolter des sacs autres que ceux achetés fut prise pour augmenter le nombre de participations.

Deux campagnes ont donc été réalisées en parallèle : une récupération d'échantillons chez les utilisateurs d'aspirateurs avec sac (5 échantillons, prélèvement intégré sur une durée variable allant de quelques semaines à plusieurs mois) et une avec des sacs fournis et l'aspirateur acheté pour avoir le même matériel de prélèvement (7 échantillons, prélèvement ponctuel sur une aspiration). Parmi les sept sacs de la campagne, six ont été pris dans un même immeuble mais des logements différents. Le Tableau 2 synthétise les caractéristiques de ces 12 échantillons.

Tableau 2. Résumé des informations sur les 12 logements d'étude

Numéro sac	Campagne	Date de réception	Nombre d'habitants du foyer	Masse de poussière récoltée (g)
1	Ponctuel	28/06/2021	2	29,8
2	Ponctuel	30/06/2021	2	15,0
3	Ponctuel	30/06/2021	1	11,5
4	Ponctuel	02/07/2021	2	7,4
5	Ponctuel	12/07/2021	1	6,1
6	Ponctuel	12/07/2021	2	13,9
7	Ponctuel	22/06/2021	2	6,1
8	Prolongée	01/07/2021	2	143,9
9	Prolongée	06/07/2021	3	364,0
10	Prolongée	13/07/2021	3	34,5
11	Prolongée	05/07/2021	4	226,9
12	Prolongée	13/07/2021	5	49,4

4. Extraction et analyse des biocides dans les poussières

4.1 Produits utilisés, solutions préparées et précautions de manipulation

4.1.1 Consommables, appareils et préparation des solutions

Le Tableau 3 présente les consommables utilisés lors de mon stage. L'eau ultra pure (EUP) est fabriquée par l'appareil Mili-Q IQ 7000 provenant de la marque Merck-Millipore.

Tableau 3. Produits utilisés durant mon stage

Consommables	**Fournisseurs**
Solvants	
Acide formique 98/100 % (HCOOH)	Fisher Scientific
Dichlorométhane (DCM) SupraSolv®	Merck
Méthanol LC-MS (MeOH)	Fisher Scientific
Filtration/Tamisage	
Papier filtre plissé (150 mm, 5-8 µm)	VWR
Tamis 100 µm (AFNOR)	Prüfsieb
Tamis 500 µm (AFNOR-ASTM)	Analysensieb
Tamis 1 000 µm (ISO 3310-1)	Analysensieb
HPLC/MS-MS	
Kinetex® 1,7 µm C8 100 Å, LC Column 100 x 2,1 mm	Phenomenex

Vial LCGC certifié verre clair 2 mL	Waters
Filtre seringue PTFE (13 mm, 0,2 µm)	VWR
Autres	
Détergent TFD4	Francklab
Azote Liquide	Linde Gas

Les pesées de précision ont été réalisées à l'aide de la balance CPA 225D de la marque Sartorius (± 0,01 mg) et les autres pesées avec la balance Kern 440-49N (± 0,1 g). Les gammes sont produites grâce à des standards achetés (Tableau 4).

Tableau 4. Liste des biocides standards utilisés pour réaliser les gammes

Biocides	Abréviations	CAS	État	Pureté	Fournisseur
Diuron	DIU	330-54-1	Solide	97%	A2S
Isoproturon	IPU	34123-59-6	Solide	99%	Dr. Ehrenstorfer
2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	MIT	2682-20-4	Solide	99,3%	A2S
1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one	BIT	220-120-9	Solide	99,5%	Dr. Ehrenstorfer
5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one	CMIT	26172-55-4	Liquide	68%	A2S
2-Octylisothiazol-3(2H)-one	OIT	247-761-7	Liquide	99,5%	Dr. Ehrenstorfer
4,5-Dichloro-2-N-octyl-isothiazol-3(2H)-one	DCOIT	64359-81-5	Liquide	99,8%	A2S
Chlorure de benzyl-diméthyldodécyl ammonium (C12)	BAC C12	139-07-1	Solide	99%	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthyltétradécyl ammonium (C14)	BAC C14	5285-67-6	Solide	99%	Sigma Aldrich
Chlorure de benzyl-diméthylhexadécyl ammonium (C16)	BAC C16	122-18-9	Solide	90%	Sigma Aldrich
Terbutryne	TB	886-50-0	Solide	99,5%	A2S
Cybutryne	CBY	28159-98-0	Solide	99,5%	Dr. Ehrenstorfer
Terbuthylazine	TBZ	5915-41-3	Solide	99,5%	Dr. Ehrenstorfer
Carbendazime	CBZ	10605-21-7	Solide	97%	A2S
Butylcarbamate d'iodopropynyl	IPBC	55406-53-6	Solide	97%	A2S
Thiabendazole	THB	148-79-8	Solide	98%	A2S
Tébuconazole	TEB	107534-96-3	Solide	98%	A2S
Mécoprop	MCPP	93-65-2	Solide	99,5%	Dr. Ehrenstorfer
Étalons internes d'injection					
Isoproturon-D6	IPU-D6	217487-17-7	Solide		Dr. Ehrenstorfer
Terbuthylazine-D5	TBZ-D5	222986-60-9	Solide	98,8%	CDN Isotopes

4.1.2 Précautions de manipulation

Dans le but de limiter toute contamination organique du matériel utilisé, un protocole de nettoyage du matériel a été mis en place. En premier lieu, tout le matériel est en immersion pendant 24h dans un mélange d'eau du robinet et de TFD4 (un détergent). Après ce bain, le matériel est rincé avec de l'eau du robinet à nouveau pour enlever le TFD4 et rincé une deuxième fois à l'eau

osmosée. Tout le matériel en verre non gradué et en métal est ensuite grillé à 500 °C dans un four. La verrerie de précision et les autres types de matériaux (comme les matras par exemple) sont rincés avec de l'eau ultra pure (EUP) et séchés. Avant leur utilisation, ils sont une dernière fois rincés avec le solvant utilisé.

4.2 Préparation des échantillons

La préparation des échantillons consiste à tamiser le contenu des sacs avant l'extraction. Il est important de se munir d'aluminium épais (0,03 mm). Plusieurs tamis ont été utilisés pendant les tests réalisés (100, 500, 1 000 µm) et celui choisi pour la campagne finale est le 100 µm.

Les tamis doivent être rincés avec de l'acétone, le sac pesé. L'aluminium est découpé légèrement supérieur à la taille du tamis utilisé (deux morceaux) et il est rincé à l'acétone et pesé. La masse du vial et de son bouchon sont mesurées. Le morceau d'aluminium est placé sous le tamis, le contenu du sac est versé sur le tamis et le deuxième morceau d'aluminium est placé sur le tamis pour recouvrir et empêcher la perte d'échantillon. Après tamisage, la fraction grossière (n'ayant pas passé le tamis) est pesée puis jetée et la fraction fine est pesée puis conservée dans le vial au congélateur (- 20 °C).

4.3 Protocole d'extraction

L'extraction a pour objectif de transférer les biocides contenus dans les poussières dans un mélange de solvants. Ce mélange sera par la suite évaporé pour être concentré et analysé. L'extraction est faite en sept étapes qui sont résumées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5. Résumé des sept étapes de l'extraction par micro-ondes des 18 biocides sélectionnés contenus dans les poussières

Etapes	Description
Préparation de l'échantillon	Pesée de 100 mg de poussière tamisée Ajout du solvant : 20 mL méthanol/dichlorométhane (60/40, v/v)
Premier cycle d'extraction	0-5 min : montée de 0 à 100°C 5-15 min : palier à 100°C Puis refroidissement Micro-ondes Multiwave 3 000 (Anton Paar)
Filtration de l'extrait	Filtre plissé préalablement lavé 2 fois au méthanol sous ultrasons (15 min)
Deuxième cycle d'extraction	0-5 min : montée de 0 à 100°C 5-15 min : palier à 100°C Puis refroidissement
Deuxième filtration	Rinçage avec 2 + 2 + 1 mL de mélange DCM/MeOH
Pré-évaporation	Évaporateur rotatif avec Rotavapor (Büchi) jusqu'à 2-3 mL Rinçage avec 1 + 1 + 1 mL de MeOH Stockage (– 20 °C) avant la préparation de l'injection
Préparation de l'injection	Ajout de 500 µL de phase mobile A Evaporation sous flux d'azote avec l'appareil Visiprep (Supelco) jusqu'à 500 µL

	Filtration sur 0,2 µm Rinçage avec 100 + 100 µL de phase mobile B Reprise du total avec la phase mobile A pour atteindre 1 mL *A : EUP + 0,1 % acide formique + AcAM 5 mM* *B : MeOH + 0,1 % acide formique + AcAM 5 mM* Ajout de 10 µL des étalons d'injection

La poussière tamisée est sortie du congélateur et pesée avec la balance de précision dans un sabot de pesée. Elle est incorporée dans un matras avec 20 mL de DCM/MeOH (40/60, v/v) (Figure 11).

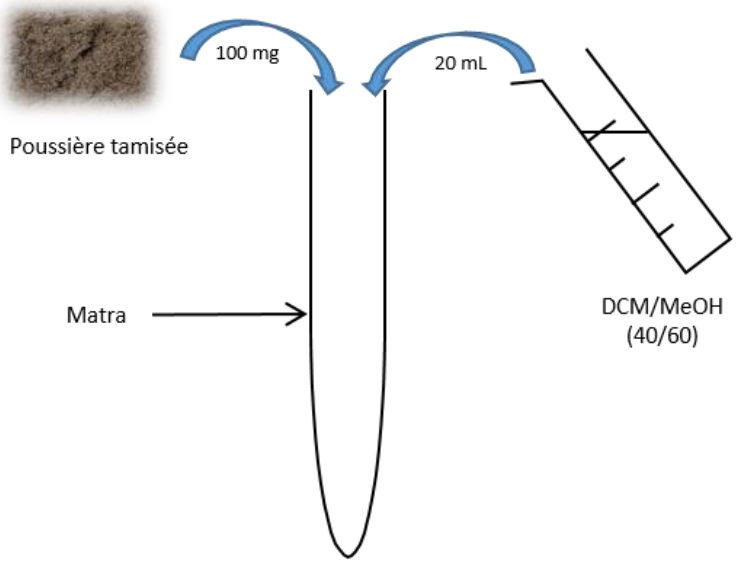

Figure 11. Schéma de la préparation de l'échantillon avant le passage dans le micro-ondes (Source : Pierre Martinache)

Avant et après chaque cycle d'extraction au micro-ondes, les matras remplis sont pesés pour vérifier que le cycle ne provoque pas d'évaporation du mélange (qui pourrait se produire en cas de mauvaise étanchéité dû à une défaillance du bouchon téfloné). Sept échantillons et un blanc d'extraction (extraction du mélange de solvants sans échantillon) sont déposés dans des tubes protecteurs puis fermés avec un bouchon (en noir sur la Figure 12).

Figure 12. Photographie de la disposition des bombes contenant les matras lors d'un cycle de MAE (Crédit : Pierre Martinache)

Les bombes sont placées dans l'enceinte du micro-ondes avec un espace entre chaque pour que l'équilibre des masses autour du centre soit respecté. Le programme d'extraction pour biocides avec huit matras est lancé.

Les filtres plissés sont préparés la veille dans un bécher de méthanol (MeOH) et passés aux ultrasons pendant 15 minutes deux fois (avec un changement du MeOH). Leur conservation se fait ensuite à l'étuve sous 60 °C en attendant la filtration. Les tubes sont ouverts et le contenu des matras est versé sur le filtre plissé disposé sur un entonnoir lui-même sur un ballon (Figure 13). Il faut cependant faire attention à ne pas verser la poussière mais seulement le mélange de solvant. Cela permet d'extraire une seconde fois la poussière tamisée pour obtenir le maximum de biocides.

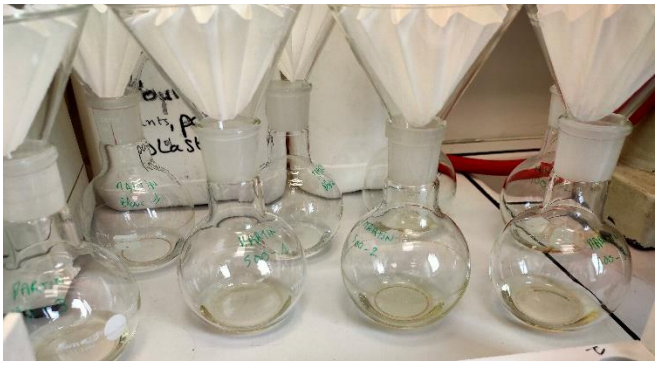

Figure 13. Photographie du matériel de filtration des matras à la sortie du premier cycle de MAE (Crédit : Pierre Martinache)

Pour le second cycle, les matras sont remplis à nouveau avec 20 mL de mélange DCM/MeOH (40/60, v/v). Ils sont disposés comme au premier cycle. Le programme est lancé une deuxième fois.

La deuxième filtration est identique à la première sauf qu'il faut ici verser tout le contenu du matra, poussière comprise. Un rinçage avec 2 + 2 + 1 mL de mélange DCM/MeOH vient aider à récupérer le maximum de poussière et de mélange de solvants.

La pré évaporation permet ensuite d'évaporer le maximum de mélange solvants utilisés lors des deux cycles d'extraction micro-ondes. Pour cela, l'évaporateur rotatif régule la température (via un bain marie à 35 °C) et la pression (via une pompe à vide à 150 mBar). L'évaporation continue jusqu'à ce que le volume atteigne 2 – 3 mL. Le résultat est ensuite récupéré dans un vial ambré avec un rinçage de MeOH (trois fois 1 mL). Le vial est déposé dans le congélateur en attendant l'évaporation sous flux d'azote.

La préparation de l'injection se fait la veille ou le jour même du lancement de la LC-MS/MS (chromatographie liquide avec spectrométrie de masse en tandem). Cela s'explique par le fait qu'il faut introduire dans les échantillons 500 µL de phase mobile A (EUP + 0,1% acide formique + AcAM 5 mM) qui ne doit pas être conservée plus d'une journée au frigo.

Cette phase mobile permet d'évaporer jusqu'à 500 µL et donc d'éliminer tous les solvants qui restent de l'extraction (car l'EUP est moins volatile que le mélange DCM/MeOH). L'évaporation va être placée sous un flux constant d'azote comme on le voit sur la Figure 14 à gauche.

Figure 14. Photographies du matériel utilisé pour l'évaporation sous flux d'azote (gauche) et de la seringue et le filtre de 0,2 µm à usage unique (droite) (Crédits : Pierre Martinache)

Après avoir atteint 500 µL, le contenu du vial ambré de 15 mL est versé dans un vial clair de LC (2mL) à l'aide d'une seringue à usage unique et au travers d'un filtre de 0,2 µm également à usage unique (Figure 14 à droite). Le vial est rincé avec 100 + 100 µL de phase mobile B (MeOH + 0,1% acide formique + AcAM 5 mM) et les 200 µL sont introduits dans le vial via le filtre et la seringue.

Il est alors injecté 10 µL d'étalon d'injection contenant de l'IPU.D6 et du TBZ.D5. La préparation de l'échantillon est terminée par l'ajout de phase mobile A pour atteindre 1 mL en volume total. Cela permet d'obtenir un mélange A/B 80/20 (v/v) dans l'échantillon.

4.4 Analyse par LC-MS/MS

L'analyse par LC-MS/MS est issue du protocole d'analyse de la thèse de Claudia Paijens qui a développé cette méthode.

On distingue plusieurs étapes dans le protocole d'analyse par LC-MS/MS. Tout d'abord, les molécules sont séparées par la colonne à l'aide d'une phase mobile A (EUP) et B (MeOH) contenant des sels. Ces deux phases mobiles sont mélangées avec un gradient de solvant changeant (Figure 15).

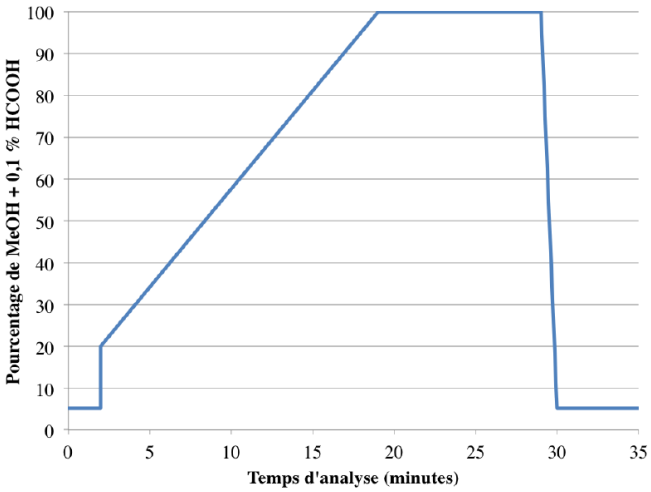

Figure 15. Gradient de solvant LC à 0,4 mL/min, la température de l'enceinte thermostatée contenant la colonne étant de 40 °C (Source : Thèse Claudia Paijens)

Les 18 biocides ont été détectés par un spectromètre de masse en tandem grâce à un analyseur de type quadrupôle Acquity Ultra Performance LC ® (Waters). Une source d'ionisation electrospray (ESI) a ionisé les composés avec les paramètres donnés dans le Tableau 6.

Tableau 6. Paramètres de la source ESI du spectromètre de masse (Source : Thèse Claudia Paijens)

Paramètre	Valeur
Température de la source	150 °C
Température de désolvatation	400 °C
Tension du capillaire	0,8 kV
Tension de l'extracteur	3 V
Tension des lentilles radio-fréquences	0,1 V
Polarité	Positive de 0 à 35 min Négative de 11,8 à 12,7 min

L'ionisation s'est faite en mode positif pour la quasi-totalité des 18 biocides à l'exception du MCCP qui a été ionisé en mode négatif. Les substances biocides ont donc été détectés grâce à leurs transitions MS/MS majoritaires ainsi que leur temps de rétention (Tableau 13 en annexe).

Suite à l'ionisation, les substances biocides sont séparées sur la colonne à chromatographie liquide avec un gradient de solvant changeant Figure 15.

Une gamme d'étalonnage contenant une quantité croissante de biocides et une quantité constante d'étalons internes d'injection (IPU.D6 et TBZ.D5) est préparée dans la phase mobile (A/B, 80/20, v/v) selon le Tableau 7.

Tableau 7. Préparations de la gamme utilisée pour l'analyse des échantillons

Préparation de la gamme (volume final de 1 mL dans A/B, 80/20)									
	Composés					Etalon d'injection		Phase mobile	
Niveau	Conc. (µg/L)	Quantité injectée (ng)	Solution à prélever	Conc. sol. (µg/L)	V à prélever (µL)	Conc. (µg/L)	V EI INJ (µL)	Phase mobile A - EUP	Phase mobile B - MeOH
1	0,05	0,0005	M4	10	5	50	10	800	185
2	0,1	0,001	M4	10	10	50	10	800	180
3	0,25	0,0025	M4	10	25	50	10	800	165
4	0,5	0,005	M3	50	10	50	10	800	180
5	0,75	0,0075	M3	50	15	50	10	800	175
6	1	0,01	M3	50	20	50	10	800	170
7	2,5	0,025	M3	50	50	50	10	800	140
8	5	0,05	M2	500	10	50	10	800	180
9	10	0,1	M2	500	20	50	10	800	170
10	20	0,2	M2	500	40	50	10	800	150
11	50	0,5	M1	5000	10	50	10	800	180
12	75	0,75	M1	5000	15	50	10	800	175
13	100	1	M1	5000	20	50	10	800	170
14	125	1,25	M1	5000	25	50	10	800	165
15	150	1,5	M1	5000	30	50	10	800	160
16	250	2,5	M1	5000	50	50	10	800	140

Les concentrations de la gamme permettent d'établir des relations linéaires entre le rapport Aire (du biocide) /Aire (de l'étalon d'injection associé) et la concentration selon l'Equation 1. Chaque biocide possède un étalon d'injection parmi les deux utilisés lors de l'étude (Tableau 8) qui permet de prendre en compte les effets matrices de la poussière pour les 18 biocides.

Tableau 8. Associations entre chacun des 18 biocides sélectionnés et leur étalon interne (EI) d'injection

Composé	Famille	EI injection
BAC-C12	Ammoniums quaternaires	TBZ-D5
BAC-C14	Ammoniums quaternaires	TBZ-D5
BAC-C16	Ammoniums quaternaires	TBZ-D5
MCPP	Aryloxyacides	TBZ-D5
THB	Azoles	IPU-D6
TEB	Azoles	IPU-D6
CBZ	Carbamates	TBZ-D5
IPBC	Carbamates	TBZ-D5
MIT	Isothiazolinones	TBZ-D5
CMIT	Isothiazolinones	TBZ-D5
BIT	Isothiazolinones	TBZ-D5
OIT	Isothiazolinones	TBZ-D5
DCOIT	Isothiazolinones	TBZ-D5
CBY	Triazines	TBZ-D5
TB	Triazines	TBZ-D5
TBZ	Triazines	TBZ-D5
DIU	Urées	IPU-D6
IPU	Urées	IPU-D6

Equation 1. Formule utilisée pour le calcul de la concentration finale en biocides (Source : Chandirane Partibane)

$$\frac{Q_{composé}}{Q_{EI}} = f\left(\frac{Aire\ composé}{Aire\ EI}\right)$$

La séquence d'analyse commence par un blanc analytique, suivi d'un contrôle qualité, de la gamme, d'un blanc et ensuite une alternance entre huit échantillons et blanc/contrôle qualité bas/contrôle qualité haut/blanc.

Après analyse des échantillons, l'air de chaque pic est intégré sur le chromatogramme après vérification qu'il correspond bien au composé (en fonction de la forme du pic, du temps de rétention spécifique de chaque composé).

Les aires sont ensuite traitées à l'aide d'une macro (fichier excel) développée par Bertille Bonnaud qui réalise automatiquement les calculs nécessaires de pente, de corrélation…

Si les concentrations sont trop fortes dans les échantillons, on regarde le facteur entre le point haut de la gamme et le rapport de l'échantillon. Cela permet de déterminer un facteur de dilution pour repasser les échantillons plus dilués et rentrer dans la gamme, ce qui donne accès à sa concentration. Pour la campagne de prélèvements, une dilution par 10 a été réalisée.

- Suivi de la qualité des résultats

Pour s'assurer de l'absence de contamination de l'appareil de LC-MS/MS, des blancs analytiques sont injectés tous les 8 échantillons maximum. Cela permet de vérifier que l'analyse se déroule bien tout au long de l'expérience. Les blancs analytiques consistent en 1 mL de mélange de phases

mobiles A et B (80/20, v/v pour signifier la répartition volume/volume). Les aires des blancs sont toutes inférieures au point bas de la gamme, indiquant donc que les aires ne sont pas dû à une contamination de l'appareil mais bien à la présence de biocides.

Des contrôles ont également été utilisés pour vérifier la validité des résultats tout au long de la séquence d'analyse. Pour la campagne, un contrôle bas (5 µg/L) et un contrôle haut (50 µg/L) ont été utilisés. Ils ont été quantifiés à chaque analyse et avec un pourcentage d'erreur vis-à-vis de la concentration attendue de 30% maximum.

Le domaine de linéarité de gammes d'étalonnage a été vérifié entre les limites de quantification données dans le Tableau 9.

Tableau 9. Limites de quantification, limites supérieures de quantification pour les 18 substances biocides étudiées et leur coefficient de corrélation associé

Biocides	LQ (ng/g)	LS (ng/g)	Corrélation
MIT	10	2500	0,999
OIT	10	1250	0,999
DCOIT	10	2500	0,999
BIT	10	2500	0,992
CMIT	5	2500	0,988
DIU	10	2500	0,999
IPU	10	2500	0,998
THB	10	2500	0,999
TEB	10	2500	0,990
BAC-C12	10	2500	0,998
BAC-C14	10	2500	0,996
BAC-C16	10	1250	0,973
MCPP	10	2500	0,999
CBZ	10	2500	0,998
IPBC	10	2500	0,995
CBY	10	2500	1,000
TB	10	2500	0,997
TBZ	2,5	2500	0,997

4.5 Optimisation et validation du protocole

Le protocole d'extraction et d'analyse des poussières dans l'air intérieur est basé sur les protocoles trouvés dans la littérature en ce qui concerne de nombreux aspects (type de prélèvement, quantités prélevées, préparation des échantillons…). Ces méthodes ont été validées pour d'autres matrices. Cependant, l'utilisation d'une extraction micro-ondes pour les biocides dans les poussières est nouvelle au LEESU. Des vérifications standards ont donc été réalisées pour valider la méthode d'extraction pour cette matrice.

- Test d'humidité

Deux sous-échantillons de 500 mg d'un échantillon congelé de poussière tamisée à 500 µm ont été pesés puis mis au dessiccateur et au lyophilisateur pendant 24h pour éliminer toutes traces d'humidité de deux manières différentes.

- Test de validation du nombre de cycles d'extraction

Aucune matrice solide certifiée n'existant pour les biocides, il n'est pas possible d'estimer des rendements d'extraction. Pour estimer l'efficacité de l'extraction, j'ai donc réalisé plusieurs

extractions successives. Un cycle d'extraction supplémentaire a été effectué et les trois fractions obtenues ont été analysés séparément sur deux sacs.

- Test de masse

Le test de masse a pour objectif de fixer la masse utilisée durant l'extraction. Pour cela, trois masses différentes ont été sélectionnées à l'aide de la biblio (100, 250 et 500mg). Les deux premières ont eu cinq réplicas et la masse 500 mg a eu trois réplicas d'analyse.

- Test de tamisage

Le tamisage est essentiel dans l'obtention d'un échantillon homogène. Il permet également de réduire les effets matrices présents dans les résultats de l'analyse. Pour sélectionner le tamis optimal, trois porosité ont été testées : 100, 500 et 1 000 µm. Chacune a fait l'objet de trois réplicas d'analyse.

- Contamination éventuelle

Le protocole a consisté à prendre deux morceaux de l'aspirateur où l'on retrouve les poussières. Ces parties se trouvent à l'intérieur du sac et sont représentatives des matériaux en contact avec les poussières dans le sac.

5. Expériences d'optimisation et validation du protocole

5.1 Test d'humidité

Les poussières tamisées sont stockées dans des vials ambrés dans le congélateur à -20°C avant l'extraction. Pour m'assurer que la masse mesurée est valide et que la poussière n'est pas humide (ce qui influencerai la masse et donc les concentrations finales calculées), j'ai procédé à un test d'humidité.

Les résultats présentés dans le Tableau 10 montrent que les pertes de masse sont très faibles (< 3%). Il est donc raisonnable de supposer que la poussière est sèche à la sortie du congélateur.

Tableau 10. Résultats du test d'humidité sur l'échantillon de poussière tamisée à 500 µm

	Dessiccateur	Lyophilisateur
Masse initiale pesée	578,89 mg	585,45 mg
Masse pesée après 24h	572,24 mg	569,18 mg
Masse perdue	6,65 mg	16,27 mg
Pourcentage de perte	1,15 %	2,78 %

Les échantillons ont donc été tous conservés selon ce même protocole de stockage au congélateur (- 20°C) dans un vial ambré fermé.

5.2 Validation du protocole d'extraction

Le protocole d'extraction de la phase particulaire par MAE a été développé par Claudia Paijens lors de sa thèse au LEESU (Paijens 2019). Initialement dédié aux filtres particulaires, ce protocole a été complété pour correspondre à l'extraction des poussières. Comme la matrice est différente de

celle utilisée par Claudia, une vérification sur la qualité de l'extraction par les solvants et par l'appareil a été réalisée (Figure 16).

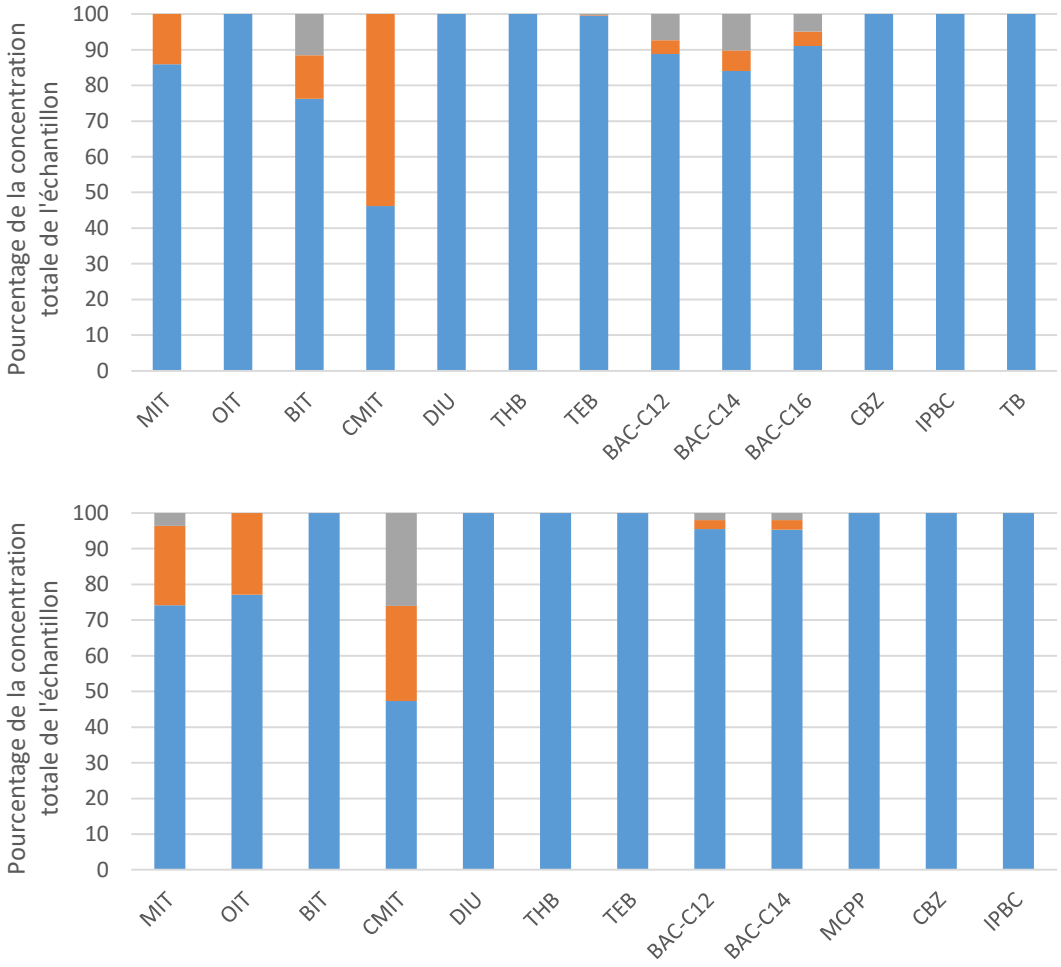

Figure 16. Pourcentages de la concentration totale de l'échantillon en fonction de l'extraction (1ère extraction en bleu, 2ème en orange et 3ème en gris) dans deux sacs d'aspirateur différents

Les biocides non présents sur la Figure 16 ainsi que les extractions non représentées se situent en dessous de la limite de quantification sauf pour le BAC C16 (au-dessus de la limite supérieure de quantification). La première extraction permet de récupérer plus de 90% de la concentration totale mesurée en DIU, THB, TEB, CBZ, IPBC pour les deux sacs, en OIT, BAC C16 et TB pour le sac 1 et en BIT, BAC C12, BAC C14 et MCPP pour le sac 2. La deuxième extraction obtient 50% de la concentration totale pour le CMIT dans le sac 1. Elle fait 20% de la concentration totale pour le MIT, l'OIT et le CMIT dans le sac 2. Enfin, la troisième extraction fait 20% pour le CMIT dans le sac 2.

Ces résultats ont permis de confirmer que deux cycles suffisent à extraire la majorité des biocides (75% minimum).

5.3 Optimisation de la masse de poussière extraite

Avant de procéder à la campagne d'analyse des échantillons, j'ai voulu optimiser la masse pour l'extraction des poussières. Il est en effet préférable que la masse des prélèvements soit identique pour pouvoir faciliter la comparaison des résultats entre eux. J'ai donc extrait trois masses différentes que j'ai déjà observé dans la littérature (100 mg, 250 mg, 500 mg) en prenant cinq réplicas pour les

masses 100 et 250 mg et trois réplicas pour la masse 500 mg (Figure 17).

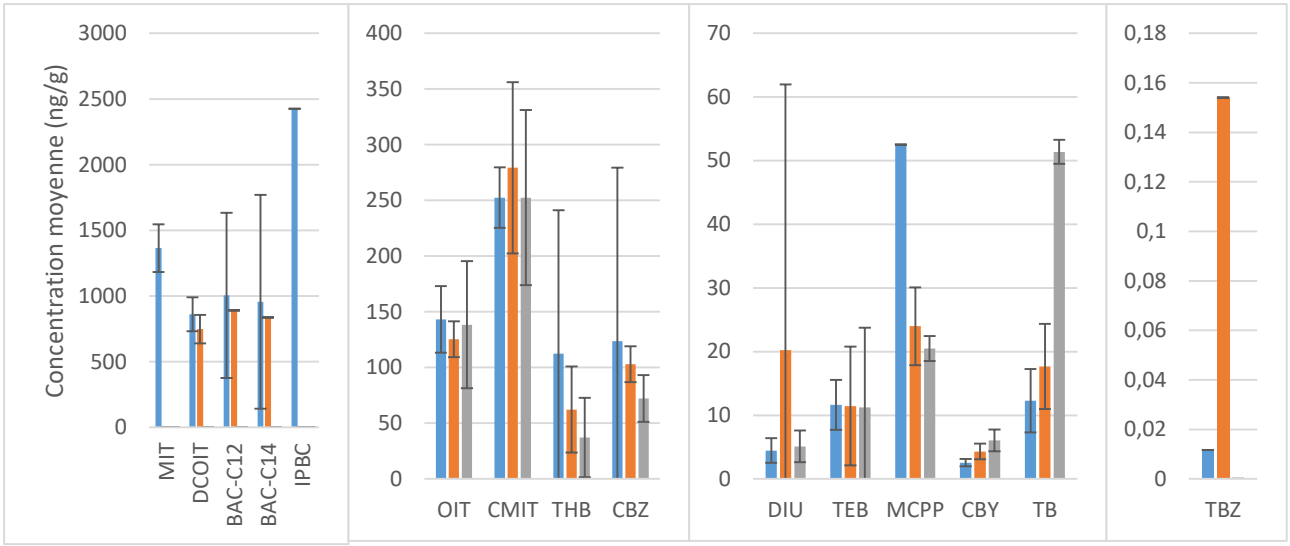

Figure 17. Concentrations moyennes (ng/g) en biocides calculées dans les échantillons d'un sac de poussière tamisée à 500 µm avec une masse de 100 mg (bleu), 250 mg (orange) et 500 mg (gris). La barre d'erreur représente l'écart-type

Le BIT et le BAC C16 ne sont pas représentés car leur concentration se situait au-dessus de la limite supérieure de quantification ainsi que l'IPU car sa concentration se trouvait en dessous de la limite de quantification.

Les concentrations moyennes sont équivalentes pour le DCOIT, les BAC C12 et C14, l'OIT, le CMIT, le THB, le CBZ, le DIU, le TEB si l'on prend en compte leur écart-type. Le MCPP et le TBZ présentent des variations en fonction de la masse mais les écarts-types des moyennes n'ont pas pu être calculés à chaque fois. Devant des résultats globalement similaires, j'ai opté pour la masse 100 mg car les effets matrices sur les composés deutérés qui servent d'étalons internes d'injection sont plus présents pour les masses 250 et 500 mg. Enfin, les aspirations réalisées par les habitants avec le matériel du laboratoire se déroulent en une aspiration, ce qui implique que les sacs détiennent peu de poussière. Le choix de la masse la plus faible permet donc d'assurer la quantité nécessaire à l'analyse pour tous les prélèvements après un tamisage.

5.4 Influence du tamisage

Le tamisage est un paramètre important lors de l'extraction et il est nécessaire de le fixer pour pouvoir utiliser la même méthode durant tout le processus de préparation des échantillons de la campagne. La bibliographie montre que des tamis de porosité allant de 50 µm à 1 000 µm sont utilisés. J'ai donc décidé de tester trois tamis différents : un tamis de 1 000 µm, un de 500 µm et un dernier de 100 µm (Figure 18).

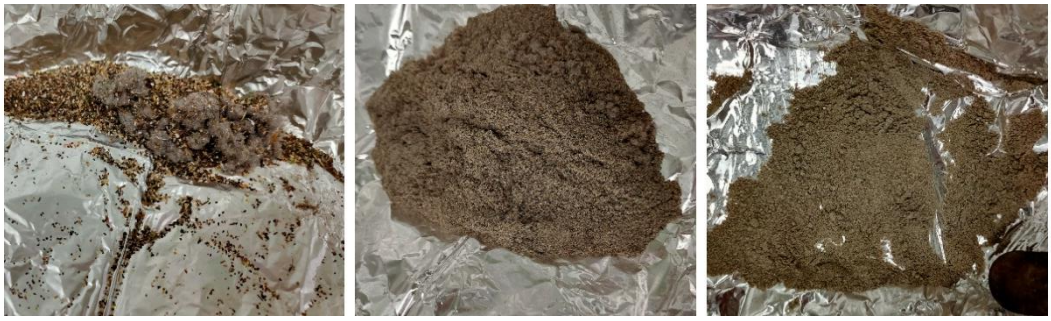

Figure 18. Photographies des résultats de la phase de tamisage pour un tamis de 1 000 µm (gauche), 500 µm (milieu) et 100 µm (droite) (Crédit : Pierre Martinache)

Cette expérience a été menée sur deux sacs d'aspirateur différents, avec trois réplicas à chaque tamis. Les résultats sont présentés sur la Figure 19.

L'IPU, le MCPP et la CBY ne sont pas représentés pour les deux sacs car ils sont inférieurs aux limites de quantification. De même, la concentration en TB dans le sac A est inférieure aux limites de quantification. Les concentrations moyennes prises avec leur écart-type montrent des résultats équivalents pour plusieurs biocides (BIT, BAC C16, MIT, OIT, BAC C12, BAC C14, THB, TEB, CBZ, IPBC, CMIT, DCOIT, TBZ). La concentration en DIU est supérieure dans le tamis de 100 µm avec environ 3 ng/g contre 2 ng/g pour le tamis de 1 000 µm.

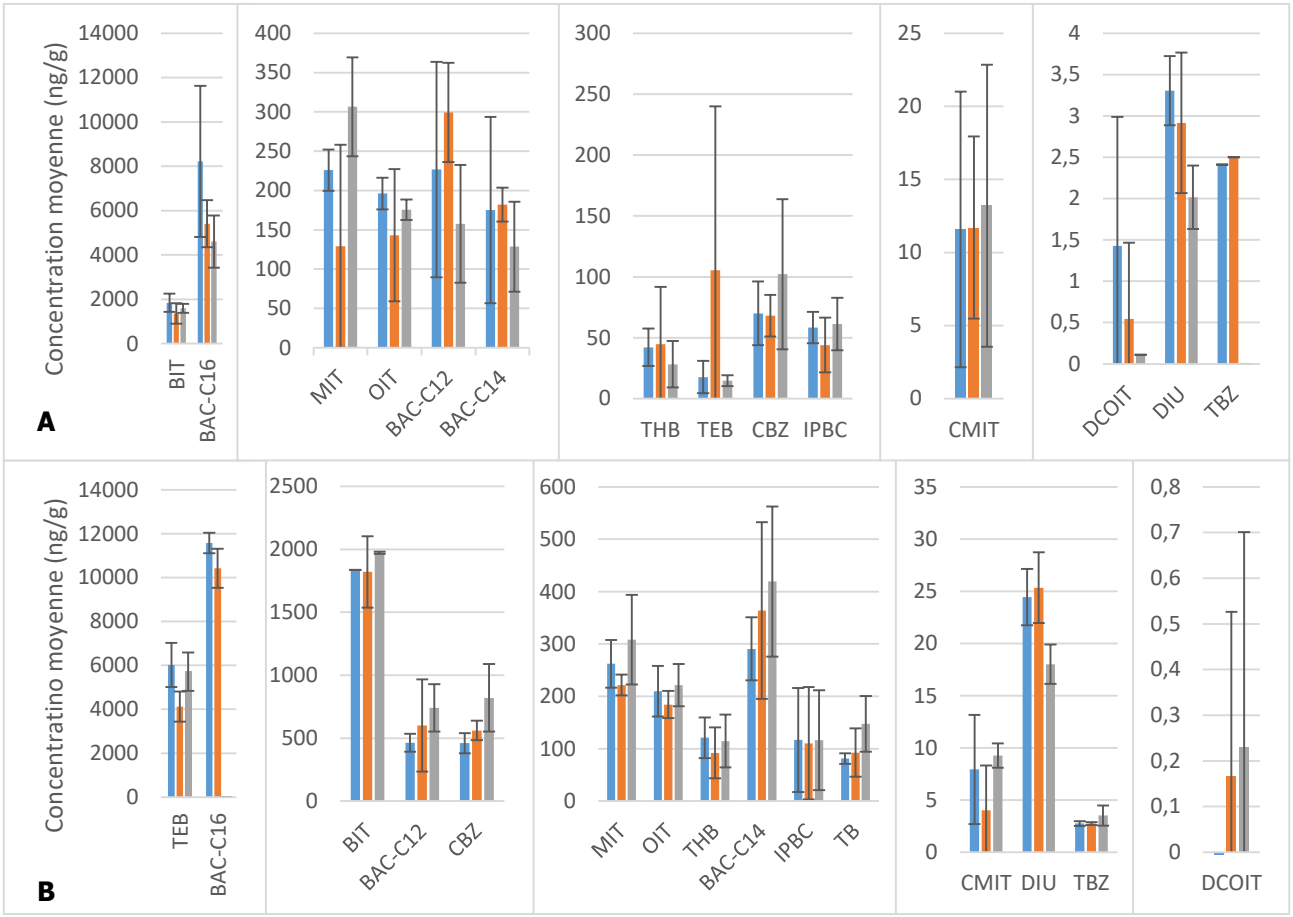

Figure 19. Concentrations moyennes calculées (ng/g) dans deux sacs d'aspirateur (A et B) en fonction de la porosité de tamisage (100 µm en bleu, 500 µm en orange, 1 000 µm en gris). La barre d'erreur représente l'écart-type.

On en conclut donc que les micropolluants se situent principalement sur les particules à faibles diamètres (< 100 µm) car ils sont dans les résultats de tous les échantillons. De plus, le tamis de 100 µm procure un échantillon plus homogène comme présenté sur la Figure 18. Il est donc préférable de le choisir pour la campagne.

5.5 Recherche de contaminations éventuelles

Les éventuelles contaminations lors de l'extraction ont été étudiées par des « blancs d'extractions » réalisés à chaque série d'extraction. Un des huit matras disponibles dans le micro-ondes n'est rempli que par 20 mL du mélange de solvants d'extraction et suit l'ensemble du protocole d'extraction. Les blancs d'extraction ont montré une contamination au BAC C12 et BAC C16 qui est supérieure aux blancs solvants réalisés régulièrement lors de l'analyse LC-MS/MS. Cependant, les valeurs des blancs d'extraction restent très inférieures au minimum des échantillons (au moins d'un facteur 20), ce qui permet de négliger cette contamination dans l'interprétation des résultats.

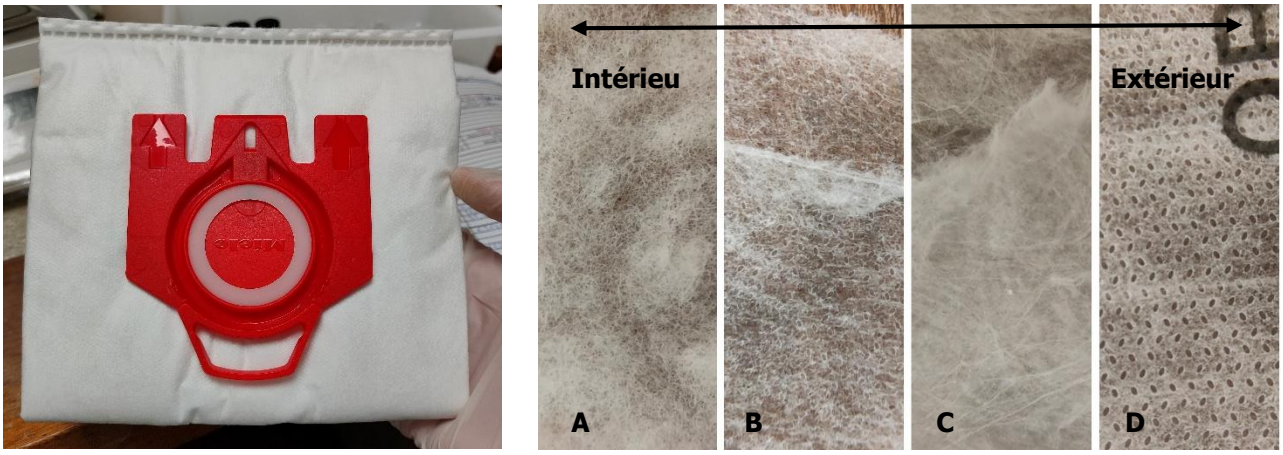

Figure 20. Photographies du type de sac d'aspirateur utilisé lors de la campagne de prélèvement (gauche) et des 4 couches qui le composent (droite) (Crédit : Pierre Martinache)

Les éventuelles contaminations lors du prélèvement ont été vérifiées en analysant les sacs d'aspirateur utilisés pour la campagne de prélèvement. Ces sacs sont composés de quatre couches successives (Figure 20 droite).

Les résultats que l'on retrouve dans la Figure 21 montrent le rapport entre la concentration en biocides dans les vials de LC (1 mL) pour la moyenne des échantillons de la campagne et la concentration dans la couche du sac. L'analyse a porté sur les couches A et B qui sont les deux couches le plus en contact avec les poussières dans le sac. L'OIT, la DCOIT, le DIU, l'IPU, le THB, le TEB, le CBZ, la CBY, le TB et le TBZ n'ont pas été quantifiés dans les extraits de sac, montrant ainsi que les sacs ne contaminent pas l'échantillon pour ces molécules. Les autres substances ont été quantifiées, mais les rapports entre les teneurs mesurées dans les échantillons (moyenne) et les valeurs mesurées dans les extraits de sacs sont supérieurs à 1 (et même à 3), prouvant que la

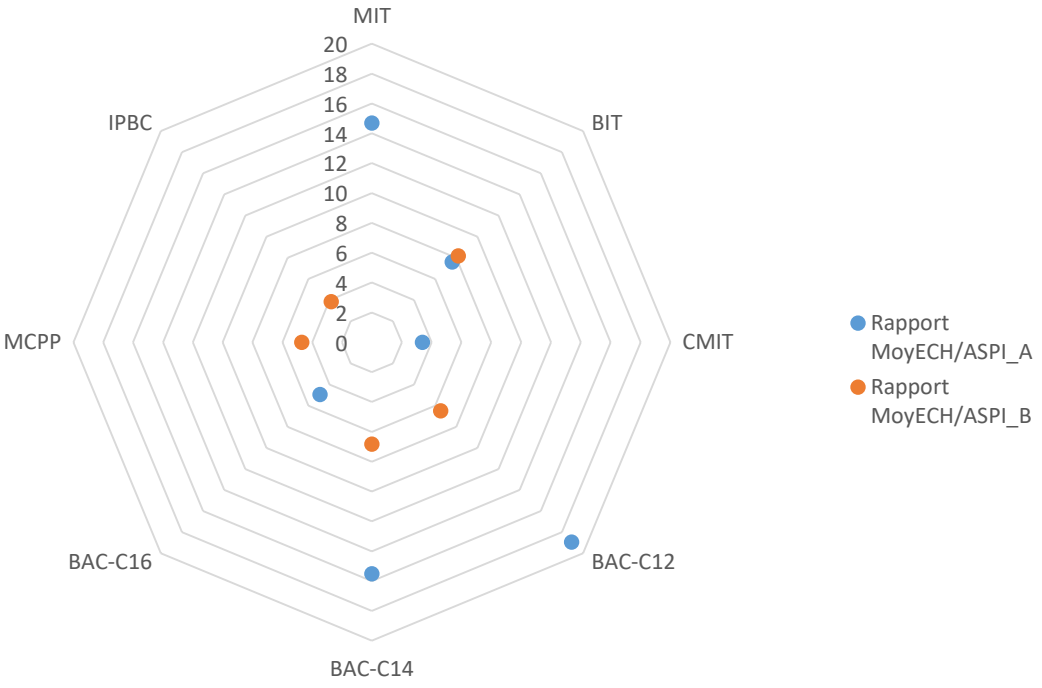

Figure 21. Rapport des concentrations dans le vial de LC entre la moyenne dans les échantillons et les couches A (en bleu) et B (en orange) des sacs d'aspirateur

contamination par les sacs est négligeable (en effet, lors de l'aspiration, l'extraction des biocides du sac n'est pas forcée par le solvant et la MAE).

Les sacs d'aspirateur ne sont en résumé pas une source de contamination des échantillons. Une autre vérification (que je n'ai pas eu le temps de réaliser) serait d'aspirer une poussière que l'on sait propre (exempt de tout biocide) et de vérifier que le système d'aspiration ne contamine pas l'échantillon. Des pistes ont été envisagées (sables de Fontainebleau ou silice nettoyés préalablement à l'aide de solvant puis à l'étuve) mais le manque de temps et de certitude sur la fixation des biocides sur de tels matériaux ne m'a pas permis de faire cette expérience.

6. Résultats de la campagne d'échantillonnage

6.1 Concentrations mesurées dans les poussières

La campagne de prélèvement de poussières dans les logements a permis de récolter 12 sacs d'aspirateur. Sept ont été prélevés avec l'aspirateur et les sacs du LEESU, et représentent donc un échantillon ponctuel. Les cinq autres sont des sacs d'aspirateur de particulier et intègrent donc plusieurs semaines d'aspiration. Parmi les sept sacs « ponctuels », six ont été pris dans un même immeuble mais dans des logements différents. Les sacs ont tous été tamisés à 100 µm et 100 mg ont été extraits. Les concentrations finales calculées sont présentées dans la Figure 22.

On remarque l'absence de CBY et d'IPU dans tous les échantillons prélevés (à chaque fois sous la limite de quantification). Le DCOIT et le BAC C16 n'ont que deux concentrations calculées (le DCOIT car en-dessous de la LQ et le BAC C16 car au-dessus de la LS), ce qui explique l'absence de moustache dans le graphique. Tous les autres biocides possèdent au minimum six points de mesure. Trois niveaux de concentration ont été observés.

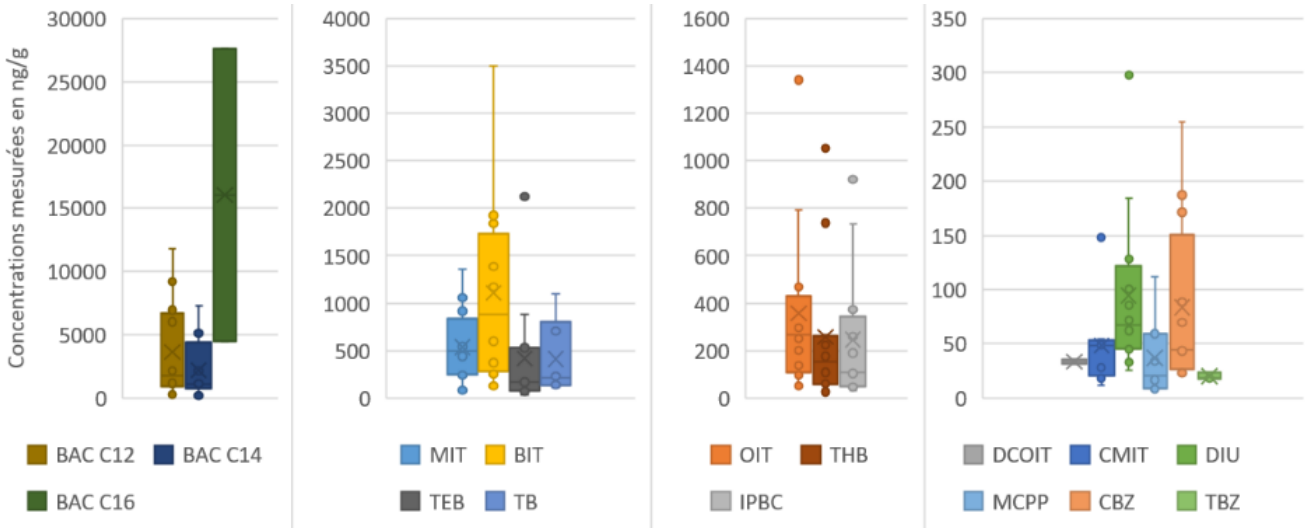

Figure 22. Diagramme en boîte représentant les concentrations en biocides (ng/g) calculées dans les poussières des 12 foyers participant à l'étude. Les extrémités de la boîte indiquent le 1er et 3ème quartile, la barre dans la boîte la médiane, la croix la moyenne et les ronds représentent les concentrations mesurées

Une synthèse des résultats est présentée dans le Tableau 11 avec la fréquence de quantification, la médiane, le minimum et le maximum des 12 échantillons.

Tableau 11. Résumé des concentrations mesurées dans les 12 échantillons de poussière (fréquence de quantification, médiane, minimum, maximum)

Biocides	Fréquence de quantification (%)	Médiane (ng/g)	Minimum (ng/g)	Maximum (ng/g)
MIT	100	490	59	1360
OIT	100	265	47	1341
DCOIT	17	34	31	36
BIT	100	886	131	3497
CMIT	75	49	12	148
DIU	100	67	25	298
IPU	0	NA	0	0
THB	100	152	18	1052
TEB	92	167	32	2124
BAC-C12	100	1768	257	11818
BAC-C14	100	1115	160	7260
BAC-C16	17	16028	4455	27601
MCPP	58	21	7	112
CBZ	100	44	23	255
IPBC	100	106	32	922
CBY	0	NA	0	0
TB	50	213	105	1091
TBZ	58	19	18	24

- Concentrations moyennes au-dessus de 1 000 ng/g :

Les benzalkoniums, utilisés principalement comme désinfectants/antibactériens dans le milieu domestique (dans des sprays ou sur des lingettes), sont très concentrés dans les échantillons. Les concentrations calculées dépassent les valeurs retrouvées dans les blancs analytiques et dans les blancs d'extraction. La plus grande concentration est pour le BAC C16 avec une concentration moyenne de 16 028 ng/g. Le BAC C14 a une moyenne de 2 177 ng/g et le BAC C12 de 3 617 ng/g. Enfin, le BIT (utilisé en tant que désinfectant dans les adhésifs, produits d'étanchéité, peintures, revêtements et produits en mousse pour literie) est en moyenne présent à hauteur de 1 109 ng/g.

- Concentrations moyennes entre 100 et 1 000 ng/g :

Le MIT (antisalissure/antimicrobien/antifongique dans les savons, les produits cosmétiques avec le kathon) est retrouvé à 533 ng/g dans les poussières. Le TEB (lutte contre les champignons, les bactéries, les virus affectant les plantes) et le TB (herbicide utilisé dans les cultures et les peintures de façade) sont quant à eux respectivement à 414 et 411 ng/g. Enfin, l'OIT (fongicide/antibactérien pour traiter des maladies d'arbres fruitiers), le THB (anti helminthe et utilisé pour traiter les infections intestinales de parasites et de vers) et l'IPBC (agent de conservation dans les cosmétiques, les produits de soins personnels, les peintures) sont mesurés à des concentrations moyennes de 356, 257 et 244 ng/g.

- Concentrations moyennes en-dessous de 100 ng/g :

Le DIU (herbicide/algicide en agriculture pour les mauvaises herbes et les graminées, peintures antisalissures marines) a une concentration moyenne de 94 ng/g. Le CBZ (fongicide, produits de lutte contre les vers de terre) est à 83 ng/g tandis que le CMIT (désinfectant pour les surfaces en

contact alimentaire/algicides/anti biofilm) se trouve à une concentration moyenne de 48 ng/g. Le MCCP (herbicide dans de nombreux désherbants ménagers pour les mauvaises herbes), le DCOIT (fongicide) et la TBZ (herbicide contre les plantes dicotylédones annuelles) sont les biocides mesurés les moins concentrés avec respectivement 36, 33 et 20 ng/g.

6.2 Comparaison des prélèvements d'un même immeuble par rapport à d'autres logements

Les moyennes des sacs des six logements appartenant au même immeuble ont été comparées aux moyennes de la totalité des sacs pour observer si une tendance particulière se dégageait des résultats (Tableau 12).

Tableau 12. Moyennes, nombre de valeurs et écart-type pour les sacs dans l'immeuble et les autres

Biocides	Moyenne IMMEUBLE (ng/g)	Nombre de valeurs IMMEUBLE (sur 6)	Écart-type IMMEUBLE	Moyenne AUTRES (ng/g)	Nombre de valeurs AUTRES (sur 6)	Écart-type AUTRES
MIT	730	6	460	330	6	200
OIT	470	6	450	250	6	280
DCOIT	34	2	3,1	<LQ	0	
BIT	910	6	770	1300	6	1200
CMIT	59	5	53	36	4	19
DIU	124	6	100	65	6	34
IPU	<LQ	0		<LQ	0	
THB	370	6	430	150	6	79
TEB	580	6	820	210	5	190
BAC-C12	2900	6	4400	4300	6	3600
BAC-C14	2000	6	2600	2400	6	2200
BAC-C16	16000	2	16000	>LS	0	
MCPP	47	3	57	29	4	23
CBZ	90	6	73	77	6	89
IPBC	400	6	360	86	6	56
CBY	<LQ	0		<LQ	0	
TB	470	5	420	140	1	
TBZ	22	4	2,7	18	3	0,3

La comparaison est faite pour les composés pour lesquels une concentration a pu être déterminée dans au moins un type de sac. Les moyennes des concentrations sont équivalentes pour le DCOIT, le BIT, le CMIT, le BAC C12 et C14, le MCPP, le CBZ et le TBZ. Les sacs de l'immeuble sont plus concentrés en MIT (×2), en OIT (×2), en DIU (×2), en THB (×2), en TEB (×2), en IPBC

(×4) et en TB (×3). Le BAC C16 est quant à lui plus concentré dans les sacs non ponctuels car il dépasse la gamme pour tous les échantillons contrairement à ceux de l'immeuble.

On peut donc en conclure que l'immeuble ne présente pas de contamination particulièrement marquée d'un des 18 biocides étudiés par rapport aux autres logements de la campagne (pas de changement d'ordre de grandeur des concentrations). Même si sa construction s'est finit en 2019, les concentrations ne sont pas supérieures comme attendu initialement.

6.3 Conclusions sur les concentrations relevées dans les poussières

Les teneurs mesurées dans les poussières des 12 logements étudiés montrent une contamination par les biocides. En effet, on trouve quatre biocides au-dessus de 1 000 ng/g et six biocides entre 100 et 1 000 ng/g. Cependant, l'ingestion de poussières n'est pas très fréquente de par la distance entre la localisation de la poussière au sol et les orifices d'inhalation situés en hauteur et donc cette pollution n'est pas forcément synonyme de risques sanitaires. L'exposition est néanmoins renforcée chez les populations les plus jeunes (0 – 2 ans et 3 – 11 ans) en raison de leur proximité avec le sol (ingestion d'objets et de particules du sol). Au moins un nourrisson ou un enfant est présent dans 3 des 12 logements. Lors de ma thèse, il sera possible de calculer des quotients d'exposition journalière à la contamination des poussières par les voies ingestion et inhalation.

Conclusion générale

Pour conclure sur les missions de ce stage de recherche, je commencerai par dire que les quatre objectifs ont été tenus. Dans un premier temps, une liste des biocides a été établie à l'aide d'une thèse réalisée au laboratoire et une bibliographie pour ces 18 composés a permis de déterminer le niveau actuel des connaissances sur les biocides dans l'air intérieur. Les études restant assez peu nombreuses pour l'air intérieur, le travail a surtout consisté à étudier les protocoles mis en place et à trouver des ordres de grandeurs des concentrations que l'on peut retrouver dans les poussières et les fractions particulaire et gazeuse.

Suite à cette bibliographie, et étant donné la durée du stage, nous avons décidé de nous concentrer sur l'étude des poussières, l'achat d'un préleveur pour l'air intérieur (fractions gazeuse et particulaire) nécessitant un délai. Ensuite, la méthode de prélèvement des poussières a été développée et optimisée grâce à plusieurs essais et tests. J'ai pu sélectionner le tamisage (100 µm) et la masse optimale (100 mg) pour ces 18 composés dans les poussières avec une extraction MAE (2 cycles) et une analyse par LC-MS/MS.

J'ai également déterminé les différents paramètres de la campagne de prélèvement comme la méthode de prélèvement (aspirateur), les informations à remplir pour un prélèvement (questionnaire) ou le nombre de sacs récoltés.

Pour finir, j'ai organisé une campagne d'échantillonnage et récolté 12 échantillons de poussière. Les concentrations dans les poussières ont été calculées et validées (retraitement des intégrations, analyse des blancs analytiques, d'extraction, mise au point de la gamme, contrôle de la qualité). Les résultats montrent une contamination supérieure à 1 000 ng/g de certains composés comme les benzalkoniums C12 – C14 ou encore le BIT avec un maximum pour le BAC C16 à plus de 27 000 ng/g. Deux biocides sont absents des analyses, l'IPU et la CBY.

En perspectives, puisque je vais pouvoir poursuivre le travail effectué au cours de mon stage en thèse, je souhaiterais apporter certaines améliorations : le questionnaire du prélèvement devra être plus détaillé (en donnant des exemples de produits biocides que l'on retrouve dans un foyer et en questionnant les marques des produits désinfectants et insecticides) et un blanc d'échantillonnage devra être réalisé pour tester la contamination par l'ensemble du système d'aspiration et pas uniquement le sac. Enfin, le nombre d'échantillons sera augmenté pour essayer d'estimer les paramètres influant la variabilité des concentrations.

Références bibliographiques

Ali, N., N. Van den Eede, A. C. Dirtu, H. Neels, et A. Covaci. 2012. « Assessment of Human Exposure to Indoor Organic Contaminants via Dust Ingestion in Pakistan: Human Exposure to Indoor Organic Contaminants ». *Indoor Air* 22 (3): 200-211. https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2011.00757.x.

Esteve-Turrillas, Francesc A., Agustín Pastor, et Miguel de la Guardia. 2006. « Microwave-Assisted Extraction of Pyrethroid Insecticides from Semi Permeable Membrane Devices (SPMDs) Used to Indoor Air Monitoring ». *Analytica Chimica Acta* 560 (1-2): 118-27. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.012.

Gallart-Mateu, D., S. Armenta, et M. de la Guardia. 2016. « Indoor and Outdoor Determination of Pesticides in Air by Ion Mobility Spectrometry ». *Talanta* 161 (décembre): 632-39. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.09.020.

Horn, Wolfgang, Oliver Jann, et Olaf Wilke. 2003. « Suitability of Small Environmental Chambers to Test the Emission of Biocides from Treated Materials into the Air ». *Atmospheric Environment* 37 (39-40): 5477-83. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.09.024.

Htut, Tin. 1994. « A Case Study of Bite Reactions in Man and Domestic Dust Samples That Implicate the House Dust Mite Predator Cheyletus Malaccensis Oudemans (Acari: Cheyletidae) ». *Indoor Environment* 3: 103-7.

Kalra, S, P Crank, J Hepworth, C A C Pickering, et A A Woodcock. 1993. « Concentrations of the Domestic House Dust Mite Allergen Der p I after Treatment with Solidified Benzyl Benzoate (Acarosan) or Liquid Nitrogen ». *Thorax* 48: 10-13.

Laborie, Stéphanie, Elodie Moreau-Guigon, Fabrice Alliot, Annie Desportes, Lucie Oziol, et Marc Chevreuil. 2016. « A New Analytical Protocol for the Determination of 62 Endocrine-Disrupting Compounds in Indoor Air ». *Talanta* 147 (janvier): 132-41. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.09.028.

Li, Huizhen, Michael J. Lydy, et Jing You. 2016. « Pyrethroids in Indoor Air during Application of Various Mosquito Repellents: Occurrence, Dissipation and Potential Exposure Risk ». *Chemosphere* 144 (février): 2427-35. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.025.

Liu, Xiaotu, Zhiguo Cao, Gang Yu, Min Wu, Xiaoxiao Li, Yacai Zhang, Bin Wang, et Jun Huang. 2018. « Estimation of Exposure to Organic Flame Retardants via Hand Wipe, Surface Wipe, and Dust: Comparability of Different Assessment Strategies ». *Environmental Science & Technology* 52 (17): 9946-53. https://doi.org/10.1021/acs.est.8b02723.

López, Antonio, Vicent Yusà, Eva Villoldo, Francisca Corpas-Burgos, et Clara Coscollà. 2021. « Indoor Air Pesticide in Dwellings of Breastfeeding Mothers of the Valencian Region (Spain): Levels, Exposure and Risk Assessment ». *Atmospheric Environment* 248 (mars): 118231. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118231.

Mahler, Barbara J., Peter C. Van Metre, Jennifer T. Wilson, MaryLynn Musgrove, Steven D. Zaugg, et Mark R. Burkhardt. 2009. « Fipronil and Its Degradates in Indoor and Outdoor Dust ». *Environmental Science & Technology* 43 (15): 5665-70. https://doi.org/10.1021/es901292a.

Marín, A, J.L Martínez Vidal, F.J Egea Gonzalez, A Garrido Frenich, C.R Glass, et M Sykes. 2004. « Assessment of Potential (Inhalation and Dermal) and Actual Exposure to Acetamiprid by Greenhouse Applicators Using Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry ». *Journal of Chromatography B* 804 (2): 269-75. https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.01.022.

Millet, Maurice, Henri Wortham, Astrid Sanusi, et Philippe Mirabel. 1997. « Atmospheric Contamination by Pesticides: Determination in the Liquid, Gaseous and Particulate Phases ». *Environmental Science and Pollution Research* 4 (3): 172-80. https://doi.org/10.1007/BF02986327.

Paijens, Claudia. 2019. « Biocides émis par les bâtiments dans les rejets urbains de temps de pluie et transfert vers la Seine ». Paris-Est.

Paijens, Claudia, Adèle Bressy, Bertrand Frère, Damien Tedoldi, Romain Mailler, Vincent Rocher, Pascale Neveu, et Régis Moilleron. 2021. « Urban Pathways of Biocides towards Surface Waters during Dry and Wet Weathers: Assessment at the Paris Conurbation Scale ». *Journal of Hazardous Materials* 402 (janvier): 123765. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123765.

Raeppel, Caroline, Brice M. Appenzeller, et Maurice Millet. 2015. « Determination of Seven Pyrethroids Biocides and Their Synergist in Indoor Air by Thermal-Desorption Gas Chromatography/Mass Spectrometry after Sampling on Tenax TA® Passive Tubes ». *Talanta* 131 (janvier): 309-14. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.07.098.

Regueiro, Jorge, Maria Llompart, Carmen García-Jares, et Rafael Cela. 2006. « Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers in Domestic Dust by Microwave-Assisted Solvent Extraction and Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry ». *Journal of Chromatography A* 1137 (1): 1-7. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.09.080.

Sanjuán-Herráez, Daniel, Yelko Rodríguez-Carrasco, Luis Juan-Peiró, Agustín Pastor, et Miguel de la Guardia. 2011. « Determination of Indoor Air Quality of a Phytosanitary Plant ». *Analytica Chimica Acta* 694 (1-2): 67-74. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.03.039.

Schieweck, A, B Lohrengel, N Siwinski, C Genning, et T Salthammer. 2005. « Organic and Inorganic Pollutants in Storage Rooms of the Lower Saxony State Museum Hanover, Germany ». *Atmospheric Environment* 39 (33): 6098-6108. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.06.047.

Shi, Lisha, Ying Jiang, Yanjian Wan, Juan Huang, Qianqian Meng, Zhenyu He, Shunqing Xu, et Wei Xia. 2020. « Occurrence of the Insecticide Fipronil and Its Degradates in Indoor Dust from South, Central, and North China ». *Science of The Total Environment* 741 (novembre): 140110. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140110.

Wallace, Lance A. 1985. « Personal Exposures, Indoor-Outdoor Relationships, and Breath Levels of Toxic Air Pollutants Measured for 355 Persons in New Jersey ». *Atmospheric Environment* 19 (10): 1651-61.

Tableau 13. Temps de rétention (Tr) et paramètres MS/MS des transitions de quantification et de confirmation de chaque biocide (EC : énergie de collision et m/z : rapport masse sur charge) (Source : Thèse Claudia Paijens)

Biocides	Formule brute	T_R (min)	Tension		Précurseur	Quantification		Confirmation	
			Capillaire (kV)	Cône (V)	m/z	m/z	EC (eV)	m/z	EC (eV)
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	10,83	3,5	38	233,1	72,0	24	46,0	16
Isoproturon	$C_{12}H_{18}N_20$	10,74	3,5	32	207,2	72,0	18	165,1	16
MIT	C_4H_5NOS	2,13	2,5	44	116,0	100,9	22	58,0	20
CMIT	C_4H_4ClNOS	4,71	0,5	40	150,0	115,0	20	57,9	24
BIT	C_7H_5NOS	6,02	2,5	48	152,0	108,9	21	104,9	22
OIT	$C_{11}H_{19}NOS$	13,00	0,6	32	214,1	101,4	14	57,0	18
DCOIT	$C_{11}H_{14}Cl_2NOS$	15,55	0,6	32	282,9	169,9	14	57,0	18
Benzalkonium C12	$C_{21}H_{38}N^+$	13,60	0,5	55	304,3	91,0	28	212,3	22
Benzalkonium C14	$C_{23}H_{42}N^+$	14,79	0,5	40	332,4	91,0	30	240,3	22
Benzalkonium C16	$C_{25}H_{46}N^+$	15,72	0,5	48	360,4	91,0	30	268,3	24
Benzalkonium C18	$C_{27}H_{50}N^+$	16,51	0,5	52	388,4	91,0	30	296,4	26
Terbutryne	$C_{10}H_{19}N_5S$	10,86	0,7	38	242,1	186,0	18	90,9	26
Cybutryne	$C_{11}H_{19}N_5S$	11,45	0,4	38	254,2	198,1	18	83,0	30
Terbuthylazine	$C_9H_{16}ClN_5$	12,14	0,5	28	230,2	174,1	16	96,0	28
Carbendazime	$C_9H_9N_3O_2$	4,38	0,6	32	192,1	160,1	18	132,0	30
IPBC	$C_8H_{12}INO_2$	10,50	0,6	28	281,9	164,8	20	57,0	10
Thiabendazole	$C_{10}H_7N_3S$	5,01	0,4	45	202,0	175,1	24	131,0	32
Tébuconazole	$C_{16}H_{22}ClN_3O$	13,84	0,7	36	308,2	69,9	2	125,0	32
Mécoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	12,17	-2,4	28	213,0	140,9	12	70,9	14
Étalons internes									
Isoproturon D6	$C_{12}H_{12}D_6N_2O$	10,65	0,6	32	213,2	78,0	18	52,0	18
Mécoprop D3	$C_{10}H_8D_3ClO_3$	12, 08	-2,2	30	216,1	143,9	14	70,9	10
Terbuthylazine D5	$C_9D_5H_{11}ClN_5$	12,05	0,5	36	235,1	179,0	18	101,0	29
OTMAC	$C_{21}H_{46}N^+$	12,51	2,5	35	228,3	71,0	25	60,0	28