

Perturbateurs endocriniens

Surveillance dans l'air des départements du Nord et du Pas-de-Calais

2016 - 2017



Auteurs : Peggy Desmettres conjointement
avec Elodie Moreau-Guigon
Vérificateur : Nathalie Dufour
Diffusion : Juin 2017



Observatoire de l'Air
55, place Rihour
59044 Lille Cedex
Tél. : 03 59 08 37 30
contact@atmo-hdf.fr



Avant-propos

Atmo Hauts-de-France est une association de type « loi 1901 » agréée par le Ministère de la Transition Ecologique et Solidaire (décret 98-361 du 6 mai 1998) au même titre que l'ensemble des structures chargées de la surveillance de la qualité de l'air, formant le réseau national ATMO. Ses missions s'exercent dans le cadre de la loi sur l'air du 30 décembre 1996.

Suite à la réforme des régions introduite par la Nouvelle Organisation Territoriale de la République (loi NOTRe du 16 juillet 2015), les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air de la Picardie et du Nord – Pas-de-Calais ont fusionné le 1^{er} janvier 2017 pour former Atmo Hauts-de-France.

Réclamations

Les réclamations sur la non-conformité de la livraison exécutée en regard de la commande doivent être formulées par écrit dans les huit jours de la livraison des résultats. Il appartient à l'acheteur de fournir toute justification quant à la réalité des vices ou anomalies constatées. Il devra laisser à Atmo Hauts-de-France toute facilité pour procéder à la constatation de ces vices pour y apporter éventuellement remède. En cas de litige, la résolution de celui-ci s'effectuera sous l'arbitrage des autorités compétentes.

Conditions de diffusion

Atmo Hauts-de-France communique publiquement sur les informations issues de ses différents travaux et garantit la transparence de l'information sur le résultat de ses travaux. A ce titre, les rapports d'études sont librement disponibles sur le site www.atmo-hdf.fr.

Responsabilités

Les données contenues dans ce document restent la propriété intellectuelle d'Atmo Hauts-de-France. Ces données ne sont pas rediffusées en cas de modification ultérieure.

Avertissement

Atmo Hauts-de-France n'est en aucune façon responsable des interprétations et travaux intellectuels, publications diverses ou de toute œuvre utilisant ses mesures et ses rapports d'études pour lesquels aucun accord préalable n'aurait été donné.

Toute utilisation partielle ou totale de ce document (extrait de texte, graphiques, tableaux, ...) doit faire référence à l'observatoire dans les termes suivants : © **Atmo Hauts-de-France – Rapport N°05/2016/PDES**

En cas de remarques sur les informations ou leurs conditions d'utilisation, prenez contact avec Atmo Hauts-de-France :

- depuis le formulaire de contact disponible à l'adresse <http://www.atmo-hdf.fr/contact.html>
- par mail : contact@atmo-hdf.fr
- par téléphone : 03 59 08 37 30

Remerciements

Nous remercions Monsieur le Maire de la ville de Marly ainsi que les services techniques municipaux et la Directrice de l'école maternelle pour leur collaboration à l'installation du dispositif de mesures.

Approbation	Nathalie Dufour	Responsable du Service Etudes	
--------------------	-----------------	-------------------------------	---

Sommaire

Avant-propos	1
Sommaire	2
Synthèse de l'étude	5
Les perturbateurs endocriniens	7
Présentation de l'étude	9
Objet de la campagne de mesure	9
Autorisants	9
Sites de mesures	9
Matériel et méthode	11
Liste des molécules étudiées	11
Description de la méthode de prélèvement	14
1. Principe de prélèvement	14
2. Préparation et installation	15
2.1. Préparation des supports de prélèvement.....	15
2.2. Installation du dispositif	15
3. Récupération et traitement des échantillons	15
4. Validation des prélèvements	16
Description des méthodes d'analyse	16
1. Extraction et préparation des échantillons.....	16
2. Analyses.....	17
3. Validation méthodologique : blancs analytiques, rendements extraction, limites de quantification, efficacité du piégeage.....	17
Expression des résultats	18
Tests statistiques	18
Contexte environnemental	19
Caractéristiques des différents sites extérieurs de mesures	19
Caractéristiques des différents sites intérieurs de mesures	21
Résultats	25
Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire	25
Hierarchisation des composés par famille chimique	27
Composés majoritaires par famille et selon les sites de mesures	37
Différences significatives de contamination entre les sites	42
1. Plastifiants.....	43
2. Muscs synthétiques.....	46
3. Alkylphénols.....	47
4. HAP.....	49
5. Pesticides	50
6. Conservateurs.....	52
7. PCB, HCB et PeCB	54
8. Retardateurs de flamme.....	56
Zoom sur l'exposition aux perturbateurs endocriniens dans l'air (comparaison Ile-de-France / Hauts-de-France)	57

Conclusion et perspectives	58
Bibliographie	60

Annexes

ANNEXE 1 : Protocoles analytiques	62
ANNEXE 2 : Validation du protocole de prélèvement	68
ANNEXE 3 : Limites de quantification des différents composés et prise en compte des échantillons « blanc »	70
ANNEXE 4 : Distribution statistique des concentrations pour les différents composés ou familles de composés (exploitation annuelle)	73
ANNEXE 5 : Distribution statistique des concentrations pour les différents composés ou familles de composés (exploitation saisonnière)	83
ANNEXE 6 : Concentrations en COSV sur les différents sites	93
ANNEXE 7 : Comparaison des études sur Paris, Amiens et Lille par famille et par typologie de sites	96

Illustrations

Figure 1 : Localisation des sites d'échantillonnages sur le Nord et le Pas-de-Calais	10
Figure 2 : Schéma du dispositif de prélèvement	14
Figure 3 : Illustration d'une cartouche de rétention des composés à l'état gazeux	14
Figure 4 : Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon les groupes chimiques	25
Figure 5 : Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire en Hauts-de-France	26
Figure 6 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille - sites intérieurs	27
Figure 7 : Hiérarchisation des familles chimiques – sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)	28
Figure 8 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille et par activité - sites intérieurs	29
Figure 9 : Comparaison des sites scolaires - sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)	30
Figure 10 : Comparaison des sites bureaux - sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)	31
Figure 11 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille - sites intérieurs vs sites extérieurs	32
Figure 12 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille et par sites - sites extérieurs	33
Figure 13 : Comparaison des centres urbains de Lille et d'Amiens - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)	34

Figure 14 : Comparaison des sites urbains d'influence industrielle de Marly et d'Amiens - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)	35
Figure 15 : Comparaison des sites de référence de Campagne-lès-Boulonnais et de Crécy en Ponthieu - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015).....	36
Figure 16 : Médiane des concentrations obtenues par composé individuel et par site suivant les sites intérieurs	39
Figure 17 : Médiane des concentrations obtenues par composé individuel et par site selon les sites extérieurs	41
Figure 18 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en phtalates.....	43
Figure 19 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en fonction de la saison en phtalates.....	44
Figure 20 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en bisphénol A.....	45
Figure 21 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en galaxolide©	46
Figure 22 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en alkylphénols.....	47
Figure 23 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en fonction de la saison en alkylphénols.....	48
Figure 24 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en HAP	49
Figure 25 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en fonction de la saison en DEET	50
Figure 26 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en Lindane	51
Figure 27 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en parabènes.....	52
Figure 28 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en triclosan.....	53
Figure 29 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en PCB	54
Figure 30 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en PeCB.....	55
Figure 31 : Distribution statistique des concentrations (ng/m ³) en PBDE.....	56
Figure 32 : Comparaison des études sur Paris, Amiens et Lille par famille et par typologie de sites	57

Tableaux

Tableau 1 : Liste des composés étudiés et sources associées	13
Tableau 2 : Critères de validation des prélèvements	16
Tableau 3 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements extérieurs	20
Tableau 4 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements intérieurs – caractéristiques techniques	21
Tableau 5 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements intérieurs – paramètres de confort	22
Tableau 6 : Périodes de prélèvements	23
Tableau 7 : Distance entre les sites	24

Synthèse de l'étude

Objectif des mesures

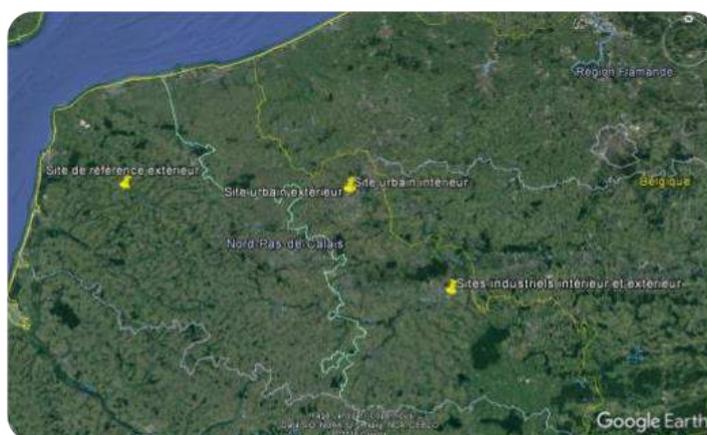
Atmo Hauts-de-France a souhaité étendre aux départements du Nord et du Pas-de-Calais, l'état des lieux initié en Picardie en 2015, afin de dresser une première caractérisation de la contamination de l'air extérieur et intérieur par les perturbateurs endocriniens. Ces polluants ne sont actuellement pas réglementés dans l'air, à l'exception d'un hydrocarbure aromatique polycyclique, le benzo(a)pyrène dont la teneur sur la phase particulaire (PM10) doit être inférieure à 1 ng/m³.

Cette surveillance s'est portée sur différentes typologies de sites et différents secteurs géographiques. Les variations saisonnières ont été étudiées et les données comparées à celles de la Picardie, dans une vision Hauts-de-France.

Lieux des mesures

Les mesures ont été réalisées sur 5 sites :

- 2 sites intérieurs : Lille (59) et Marly (59), respectivement dans des bureaux et au sein d'une école ;
- 3 sites extérieurs : Lille (59), Marly (59) et Campagne-lès-Boulois (62), avec des profils de sites : urbain à forte densité de population en proximité trafic, urbain industriel et rural.



Périodes des mesures

La campagne de mesures s'est déroulée du 9 mai 2016 au 3 mars 2017, sur 4 phases :

- Phase printanière du 9 mai au 24 juin 2016,
- Phase estivale du 18 juillet au 31 août 2016,
- Phase automnale du 10 octobre au 22 novembre 2016,
- Phase hivernale du 16 janvier au 3 mars 2017.

Polluants mesurés

Les 8 familles de molécules étudiées sont les suivantes :

- Plastifiants (7 phtalates et bisphénol A)
- Muscs synthétiques (galaxolide© et tonalide©)
- Tensio-actifs (6 alkylphénols)
- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (16 HAP)
- Pesticides (DEET, cyperméthrine, deltaméthrine et lindane)
- Conservateurs (4 parabènes et triclosan)
- Organochlorés (19 PCB) et chlorobenzènes (HCB et PeCB)
- Retardateurs de flamme (8 PBDE, HBCD et TBBPA)

72 molécules ont ainsi été recherchées.

Résultats

L'exploitation conjointe des résultats, réalisée avec le laboratoire EPHE du l'UMR METIS de Paris en charge de l'ensemble des analyses, a permis d'établir les constats ci-dessous.

Parmi les 72 molécules recherchées, 70 ont été mesurées. Pour des raisons analytiques, les concentrations en TBBPA et en naphthalène n'ont pas été validées et ne sont pas présentées. Toutes les concentrations en B(a)P sont inférieures à la valeur cible de 1 ng/m³.

Les niveaux observés en perturbateurs endocriniens en 2016-2017, dans les départements du Nord et du Pas-de-Calais, sont du même ordre de grandeur qu'en 2015 en ex-Picardie (certains composés majoritaires sont cependant retrouvés en quantité plus élevée), avec les mêmes familles de contaminants les plus abondantes : phtalates, muscs synthétiques, HAP et alkylphénols.

En air intérieur, les concentrations mises en évidence sur les 2 sites (« Bureaux » et « Ecole ») sont très dépendantes des usages liés aux bâtiments ou aux occupants, qu'ils soient actuels :

- phtalates, présents dans de nombreux produits de consommation courante, dans des matériaux de construction, d'ameublement et de décoration intérieure ou encore dans les cosmétiques ;
- muscs synthétiques, utilisés dans les savons, parfums, détergents,... ;
- alkylphénols, présents dans les détergents, plastiques et résines ;
- retardateurs de flamme (PBDE en lien avec les équipements électroniques, dont les ordinateurs) ;
- DEET, répulsif contre les insectes ;

ou qu'il s'agisse d'usages passés, mettant ainsi en évidence la rémanence de certains composés dans le temps, à l'exemple du site « Ecole » (à noter que les concentrations observées restent très faibles) :

- des PCB, de l'HCB (anciens joints et revêtements d'étanchéité) ;
- des HAP (revêtement d'étanchéité bitumeux) ;
- du lindane (suspicion d'un ancien traitement du bois de charpente).

Au cours de cette étude, le site « Bureaux » se démarque, avec des concentrations plus élevées en plastifiants du groupe des phtalates pouvant s'expliquer par des travaux réalisés en période de mesures hivernale (présence importante de deux molécules : le DEP et le DiBP, des composés plus volatils, probablement en lien avec la pose d'un revêtement PVC).

Au regard de la concentration en phtalates, le site « Bureaux » apparaît ainsi plus exposé aux perturbateurs endocriniens que le site « Ecole » (de presque un facteur 2).

Globalement, en air extérieur, les concentrations totales en perturbateurs endocriniens des deux études réalisées en Hauts-de-France sont similaires à celles de l'étude en Ile-de-France. Elles sont très fortement rattachées à la densité urbaine des sites de mesures et/ou au tissu industriel environnant, en comparaison notamment de sites de référence (forestier ou en proximité de zones de cultures agricoles). Ces derniers montrent dans l'ensemble les concentrations les plus faibles, comme attendu au regard de leur éloignement par rapport aux sources urbaines d'émissions potentielles. Ils sont représentatifs du bruit de fond environnemental.

Des différences saisonnières ont été observées pour plusieurs composés : les parabènes et PCB qui présentent des concentrations corrélées avec l'augmentation des températures, le DEET (produit répulsif contre les insectes) qui dépend d'usages saisonniers et les concentrations en HAP qui sont plus élevées en automne et en hiver, en lien avec le chauffage résidentiel et tertiaire et le trafic routier.

En perspective, il serait utile de rechercher les principales sources d'émissions ponctuelles et/ou saisonnières de composés majoritaires. En air extérieur, d'autres typologies de sites pourraient être investiguées, les données croisées avec les épisodes de pollution atmosphérique et notre inventaire régional des émissions affiné. Pour l'air intérieur, mieux connaître les usages et inventorier les produits utilisés permettrait de mieux connaître l'exposition.

Les perturbateurs endocriniens

Qu'est-ce qu'un perturbateur endocrinien ?

« Un perturbateur endocrinien est une substance qui a des effets indésirables sur la santé humaine, qui agit sur le système hormonal et dont le lien entre les deux est prouvé. »

Définition (restrictive à l'Homme) adoptée par l'Union Européenne le 15 juin 2016.

Depuis la déclaration de Wingspread en 1991, la problématique de la diffusion des composés perturbateurs endocriniens (PE) dans l'environnement et de la contamination des écosystèmes aquatiques ou terrestre, a fait l'objet d'études approfondies (Colloque Perturbateurs endocriniens et Biodiversité, 2011). Il s'avère que la contamination des milieux aquatiques en milieu urbain peut aussi bien se réaliser à partir du déversement d'eaux pluviales que du rejet d'effluents d'origine industrielle ou domestique. De même en milieu agricole, les épandages de pesticides sur les cultures et leur fertilisation par épandage de déchets d'élevage ou de boues résiduelles urbaines constituent des sources de contamination des sols. De ce fait, les processus de ruissellement en milieu rural comme en milieu urbain contribuent à la diffusion de perturbateurs endocriniens vers le réseau hydrographique.

Cependant, de nombreux perturbateurs endocriniens sont également des composés organiques semi-volatils (COSV), pouvant être émis dans l'air ambiant par processus de combustion et/ou par volatilisation à température ambiante. De ce fait, ils peuvent être diffusés via l'atmosphère et ses retombées, à plus ou moins grande échelle dans tous les milieux. Ce dernier vecteur est cependant estimé être le plus important à l'échelle de certains bassins versants.

Certains composés, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ou les polychlorodibenzo-dioxines (PCDD) sont involontairement synthétisés et diffusés lors de processus de combustion liés au chauffage, au transport et aux activités industrielles. Cependant, la plupart des matériaux et produits de consommation contiennent également des composés jugés perturbateurs endocriniens. En général, ces derniers ne sont pas chimiquement liés aux matrices et ils peuvent être émis en permanence dans l'air ambiant à l'état gazeux. Par ailleurs, il existe diverses sources d'émission potentielles, gazeuse ou particulaire, au niveau des installations industrielles, des bâtiments et de l'intérieur des locaux. Celles-ci se sont fortement accrues au cours des dernières décennies. Elles résultent par exemple des matériaux et revêtements intérieurs : sols en polychlorure de vinyle (PVC), peintures, revêtements muraux qui constituent des sources d'émission de plastifiants. Ainsi, du diéthylhexylphtalate (DEHP) et du bisphénol A (BPA) peuvent être respectivement émis à l'état gazeux dans l'air à partir de mobiliers en PVC et d'objets usuels en polycarbonates. La plupart des équipements électriques et électroniques, notamment anciens et/ou importés, constituent également des sources de volatilisation de polychlorobiphényles (PCB) et de retardateurs de flammes bromés : polybromodiphényles éthers (PBDE) et tétrabromobisphénol A (TBBPA). De même, les produits détergents, les polystyrènes et certaines résines plastiques peuvent également être à l'origine d'émissions d'alkylphénols, des composants principalement utilisés comme tensio-actifs.

D'autres composés PE, tels que le DEHP, les PCB, l'hexachlorobenzène (HCB) et le pentachlorobenzène (PeCB), peuvent être émis dans l'air ambiant à la fois lors de combustions et par volatilisation. Ainsi en Suède, il a été estimé que les émissions de phtalates dans l'air représentaient environ 90 % des rejets industriels (Thurén A, 1990).

Cette multitude de sources potentielles implique que des substances toxiques persistantes peuvent être émises dans le compartiment atmosphérique en milieu rural comme en milieu urbain, à l'état gazeux et/ou à l'état adsorbé sur particules. Certains PE, à la fois volatils et persistants, peuvent être ainsi omniprésents dans l'air ambiant inhalé par l'Homme, à l'intérieur comme à l'extérieur des locaux. Cette situation soulève de nouvelles interrogations sociétales quant à l'ampleur de l'exposition de l'Homme à des mélanges à faibles doses et aux risques sanitaires qui en découlent.

Cependant, en dépit de l'existence de ces nombreuses sources d'émissions, les études de la contamination de l'air ambiant véritablement multi-résidus restent rares et effectuées à l'étranger (Rudel RA, 2009 ; Rudel RA et al, 2010). Les effets PE de nombreux composés n'étant connus que depuis une quinzaine d'années, il n'existe actuellement pas de protocole normalisé pour leur détermination dans toutes les matrices environnementales. Dans ce contexte, il est nécessaire de parvenir à une meilleure connaissance des transferts de PE dans l'air ambiant, intérieur ou extérieur vers l'Homme, et d'évaluer en parallèle l'importance relative des risques liés à leur inhalation via la phase gazeuse et la phase particulaire. A noter par ailleurs que la voie respiratoire est toujours considérée comme négligeable devant la voie alimentaire, bien que le risque d'absorption de PE par inhalation soit peu ou pas documenté (Inserm, 2010). Seule l'inhalation de particules en suspension est généralement prise en considération, alors qu'il peut s'agir d'une forme mineure d'exposition à l'ensemble des PE, notamment à l'intérieur des locaux d'habitation, dès lors que les concentrations en particules dans l'air sont faibles (Matson U, 2005). A l'opposé, la voie alimentaire est le plus souvent majorée par des scénarios alimentaires qui ne prennent en compte que le niveau de contamination des aliments, sans intégrer les divers facteurs qui atténuent en général les taux d'absorption et d'assimilation réels des composés indésirables : habitudes domestiques (lavage, cuisson), la bio-accessibilité des molécules à partir des matrices ingérées, ou bien encore leur métabolisation potentielle (RSMEH, 2010).

A noter que des travaux récents ont cependant pu démontrer l'importance relative de l'absorption des phtalates volatils par inhalation, qui peut atteindre un niveau équivalent à 40 % de la quantité journalière absorbée par la nourriture (Blanchard et al, 2013).

Présentation de l'étude

Objet de la campagne de mesure

Le Programme National de Recherche sur les Perturbateurs Endocriniens (PNRPE) a financé des travaux de recherches sur la "contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens en Ile-de-France et caractérisation d'effets toxiques associés".

Ces travaux, pilotés par un laboratoire de l'Ecole Pratique des Hautes Etudes rattaché à l'UMR METIS 7619 (Paris), avaient pour objectif de caractériser les niveaux de contamination de dix groupes de perturbateurs endocriniens (60 molécules) dans l'air extérieur et intérieur dans la phase particulaire et la phase gazeuse et de caractériser la toxicité de ces deux matrices.

Ce projet a répondu aux objectifs fixés et a permis de définir des méthodologies de prélèvement en air intérieur et extérieur.

En partenariat avec l'UMR METIS (UPMC/CNRS/EPHE) de Paris et avec le soutien du Conseil Régional de Picardie, Atmo Picardie a réalisé du 29 janvier au 2 décembre 2015 un état des lieux de la contamination en PE dans l'air sur 7 sites de mesures, situés dans des milieux extérieurs et intérieurs de la région d'Amiens. Cette première étude en Hauts-de-France a permis de dresser une première caractérisation de la contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens dans plusieurs lieux de vie en Picardie.

Dans la continuité de cette étude, et avec le soutien financier du Conseil Régional, Atmo Hauts-de-France a mené une seconde campagne de mesures du 9 mai 2016 au 3 mars 2017, sur les départements du Nord et du Pas-de-Calais. Deux sites de mesures intérieurs et trois extérieurs, sur les communes de Lille et de Marly, ainsi qu'un site de référence en milieu rural à Campagne-lès-Boulonnais ont ainsi été étudiés, à chaque saison sur des périodes de 6 semaines. La même liste de 72 molécules que l'étude de 2015 en Picardie a été analysée sur les 71 échantillons prélevés.

Autorisants

L'ensemble de cette étude a été réalisé avec la participation financière du Conseil Régional Hauts-de-France selon les termes du programme 2016 d'actions de surveillance de la qualité de l'air en Hauts-de-France (convention n°16003188).

Les prélèvements en air intérieur ont été réalisés avec l'autorisation des propriétaires et occupants des différents bâtiments.

Sites de mesures

Au cours de cette étude, la sélection des 5 sites de mesures avait pour objectif de répondre à plusieurs points :

- Caractériser l'air intérieur de bâtiments de typologies suivantes : Etablissements Recevant du Public (ERP) et bureaux ;
- Comparer les niveaux de contamination entre air extérieur et air intérieur ;
- Définir la pollution générale de l'agglomération de Lille à partir d'un site urbain (forte densité de population) ;
- Evaluer l'influence éventuelle en proximité industrielle sur l'état de contamination d'un environnement intérieur ;

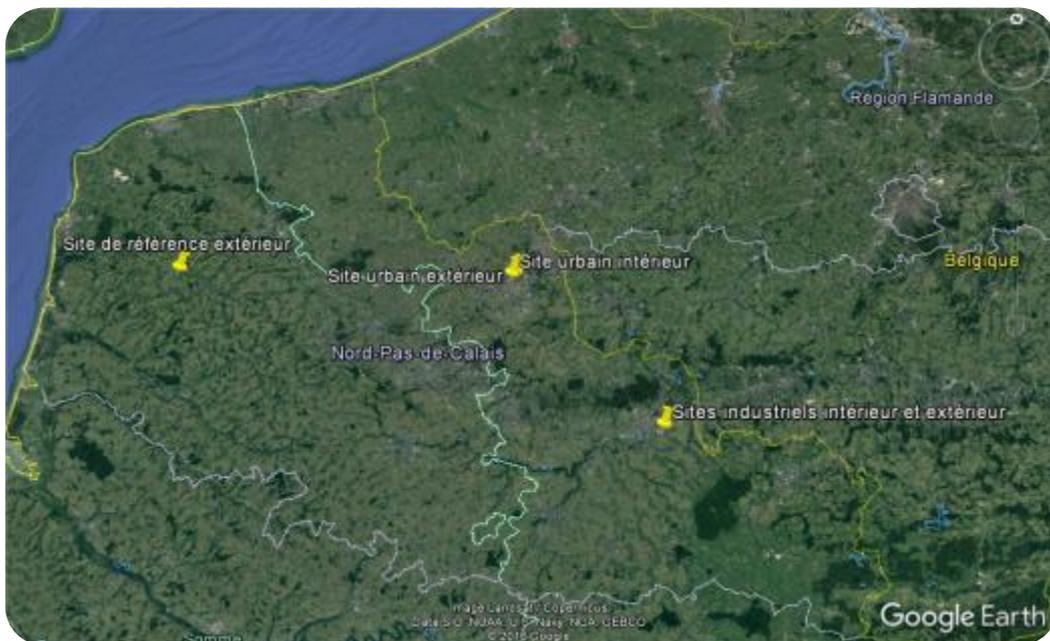
- Déterminer le niveau de base de contamination à partir d'un site de référence non exposé à des sources de pollution identifiées.

Ces différents critères nous ont amenés à sélectionner :

- Une école maternelle située à Marly, en proximité industrielle ;
- Un bâtiment de bureaux se trouvant en centre-ville de Lille ;
- Un site urbain extérieur représentatif de la contamination urbaine en proximité automobile, situé Boulevard de Leeds à Lille ;
- Un site de référence extérieur en milieu rural à Campagne-les-Boullonnais.

L'implantation des différents sites sur l'ex-région Nord – Pas-de-Calais est présentée sur la carte ci-dessous (Figure 1).

Figure 1 : Localisation des sites d'échantillonnages sur le Nord et le Pas-de-Calais



Matériel et méthode

Le matériel et les méthodes de prélèvement et d'analyse ont été conjointement définis par l'ex-Atmo Picardie et le laboratoire EPHE (UMR METIS) à partir des données bibliographiques et des précédents travaux du laboratoire sur ce sujet.

La recherche de composés semi-volatils présents dans l'air ambiant à l'état de traces, en phase gazeuse ou particulaire impose de prélever d'importants volumes d'air au minimum de une à quelques centaines de m³.

Les travaux ont débuté lors de la précédente campagne 2015 en Picardie, avec l'amélioration par Atmo du protocole de prélèvement préalablement développé par le laboratoire EPHE. Les échantillons ont été analysés suivant différentes techniques chromatographiques afin de mesurer dix groupes de PE halogénés et non halogénés : retardateurs de flamme, PCB, chlorobenzènes, HAP, phtalates, bisphénol A, alkylphénols, muscs, conservateurs et pesticides.

Les prélèvements ont été effectués par Atmo Hauts-de-France et les analyses par le laboratoire EPHE.

Liste des molécules étudiées

En absence de contexte réglementaire sur les émissions de composés PE, hormis celle du benzo(a)pyrène¹, nous avons choisi de déterminer l'importance de l'exposition humaine par inhalation aux COSV en air intérieur sur une gamme relativement importante de 72 molécules. Cette liste, établie en 2015, a été utilisée également pour la présente campagne 2016-2017.

Ces 72 molécules appartiennent soit à des familles de molécules dangereuses ou prioritaires de la Directive cadre sur l'eau (Directive n°2000/60/CE, 2000), soit à des molécules dites émergentes, car encore peu étudiées dans notre environnement. Cette liste a été définie sur la base de molécules indicatrices d'utilisations ou d'origines variées, permettant par ailleurs de caractériser des sources potentielles d'émissions internes ou externes aux locaux.

Ces catégories de composés indicateurs sont les suivantes : plastifiants (phtalates et BPA), tensioactifs (alkylphénols), muscs synthétiques, conservateurs, pesticides, molécules issues de combustion et de synthèse accidentelles (HAP, HCB et PeCB), fluides diélectriques (PCB), retardateurs de flamme (PBDE et TBBPA). Dans cette étude, la liste établie devait aussi permettre d'intégrer des molécules représentant une gamme relativement large de pression de vapeur avec des molécules peu volatiles tel le TBBPA : $2,35 \times 10^{-9}$ Pa à 25°C, ou relativement volatiles comme le 4-nonylphénol : 0,3 Pa à 25°C. La liste des pesticides est restée relativement restreinte car elle s'est concentrée sur les molécules principalement utilisées, ou ayant été utilisées, au quotidien par les ménages (répulsifs, insecticides, antibactériens).

La liste des composés étudiés est présentée dans le Tableau 1 (Laborie et al., 2015).

¹ Le benzo(a)pyrène est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) dont la teneur sur la phase particulaire (PM10) doit être inférieure à 1 ng/m³ (valeur cible).

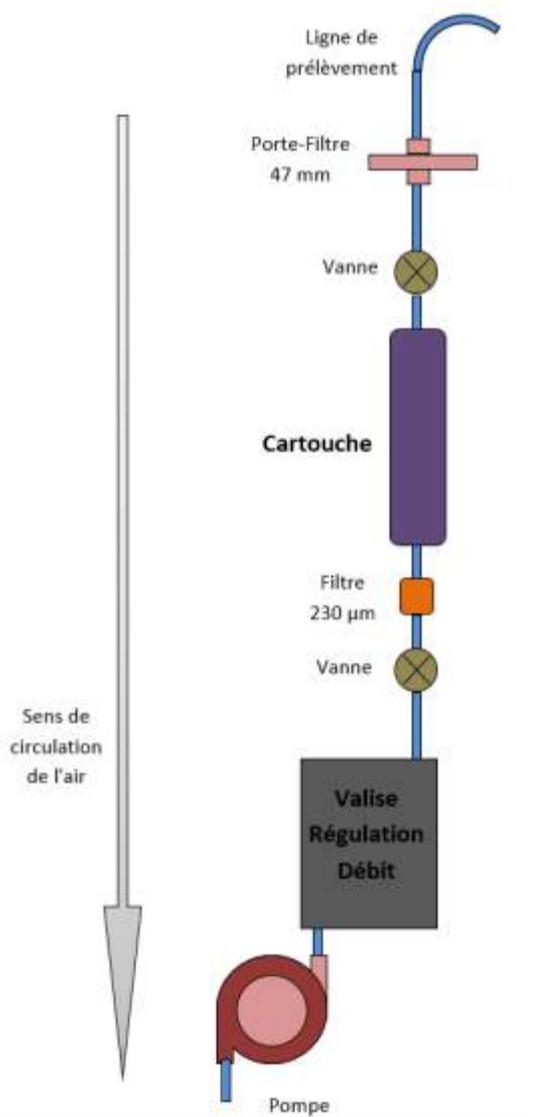
Groupe	Composés	Sources	Réglementation
Phtalates	dimethyl phthalate (DMP), diethyl phthalate (DEP), di-n-butyl phthalate (DnBP), di-iso-butyl phthalate (DiBP), butylbenzyl phthalate (BBP), diethylhexyl phthalate (DEHP), di-n-octyl phthalate (DnOP) di-isononyl-phthalate (DiNP), di-iso-décylphthalate (DiDP)	Plastifiants : DEHP étant principalement utilisé dans le chlorure de polyvinyle (PVC) : fenêtres, ballons, colle, lubrifiants, câbles, contenant alimentaire...	<ul style="list-style-type: none"> Jouets et matériel de puériculture : DEHP, DBP et BBP < 0,1 % en masse (Directive européenne 2005/84/CE) Jouets et matériel de puériculture pouvant être mis en bouche : DiNP, DiDP et DnOP < 0,1 % en masse (Directive européenne 2005/84/CE) Cosmétiques : DBP, DEHP et DMEP interdits (Directive européenne 2007/47/CE) Matière plastique en contact avec des denrées alimentaires : limite de migration pour plusieurs phtalates (Directive européenne 2007/19/CE)
Alkylphénols	4-ter-octylphénol (OP), 4-nonylphénol (NP), alkylphénols éthoxylates (OP1EO, OP2EO, NP1EO, NP2EO)	Fabrication de NPEO, détergents, plastiques (NP) Résines phénoliques ou de formaldéhyde (OP)	<ul style="list-style-type: none"> Directive 2003/53/CE : Interdiction de l'emploi de NP et NPEO > 0,1 % pour certains usages (tannerie, textile)
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Naphtalène (NAP), Acénaphène (ACE), Acénaphylène (ACY), Phénanthrène (PHE), Fluorène (FLU), Anthracène (ANT), Fluoranthène (FTH), Pyrène (PYR), Benzo(a)Anthracène(BaA), Chrysène (CHR), Benzo(b)Fluoranthène (BbF), Benzo(k)Fluoranthène (BkF), Benzo(a)Pyrène (BaP), Dibenzo(a,h)Anthracène (DahA), Benzo(g,h,i)Pérylène (BghiP), Indéno(1,2,3,c,d)Pyrène (IcdP)	Synthèse accidentelle lors de processus de combustion	<ul style="list-style-type: none"> Rejet de Benzo(a)Pyrène < 0,5 g.h-1. Obligation de bilan annuel de rejet atmosphérique si consommation de plus de 10 tonnes.an-1 de Benzo(a)Pyrène. Décret 2010-1250 : concentration moyenne annuelle dans l'air en B(a)P < 1 ng/m³ sur les PM10
Muscs synthétiques	Galaxolide© (HHCB), Tonalide© (AHTN)	Fragrances dans les produits cosmétiques, les parfums, les désodorisants, les savons, les détergents, les produits d'hygiène, les bougies parfumées...	<ul style="list-style-type: none"> Aucune réglementation
Conservateurs	Méthylparabène, Ethylparabène, Propylparabène, Butylparabène Triclosan	Antifongiques et antimicrobien dans les cosmétiques et l'alimentaire Antifongique et antimicrobien dans les produits ménagers, de soins, industrie textile, plastiques	<ul style="list-style-type: none"> Interdiction de l'isopropyl-, du butyl-, de l'isobutyl-, et du benzylparabène en tant qu'additif alimentaire (Directive européenne 95/2/CE) Limitation dans les cosmétiques (Directive européenne 76/768/CEE) : 0,8 % de la concentration totale en parabènes (concentration de chaque parabène limitée à 0,4 %)
Pesticides	DEET, Deltaméthrine, Cyperméthrine, Lindane	Insecticides	Utilisation du lindane interdite en usage agricole en France (1998) et à partir de 2008 pour le traitement du bois et la formulation de produits antiparasitaires

Groupe	Composés	Sources	Réglementation
Phénols	Bisphénol A	Fabrication de plastiques (PVC, plastifiants), de résines : contenants alimentaires, vaisselles en plastiques, revêtement intérieur boîte de conserve...	<ul style="list-style-type: none"> • Interdit dans les cosmétiques (Directive 76/768/CEE) • Matériaux en contact avec des denrées alimentaires : limite de migration spécifique de 0,6 mg.kg-1 dans les aliments (Règlement UE 321/2011). • Interdit dans la fabrication de biberons en polycarbonate (Règlement UE 321/2011) • En France : suspension de la fabrication, de l'importation, de l'exportation et de la mise sur le marché de tout conditionnement à vocation alimentaire (Loi 2012-1442)
	TBBPA	Retardateurs de flamme dans les résines époxydes et de polycarbonate, équipement électrique et électronique Additif dans les plastiques	<ul style="list-style-type: none"> • Aucune réglementation
Polychlorobiphényles (PCB) indicateurs/ Dioxin Like (DL)	28, 52, 77, 81, 101, 105, 110, 114, 118, 123, 126, 138, 153, 156, 157, 167, 169, 180, 189	Fluides diélectriques dans les transformateurs et condensateurs, fluides hydraulique ou caloporteurs	<ul style="list-style-type: none"> • La vente et l'acquisition de PCB ou d'appareils contenant des PCB ainsi que la mise sur le marché de tels appareils neufs sont interdites en France depuis le décret du 2 février 1987 • Préparation d'un second plan d'élimination des PCB (décret du 18 janvier 2001)
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène (HCB), Pentachlorobenzène (PeCB)	Fongicides et associés aux PCB dans les fluides diélectriques	<ul style="list-style-type: none"> • HCB : Utilisation comme fongicide interdite en France depuis 1972
Polybromodiphényléthers (PBDE)	28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 209	Retardateurs de flammes dans mousse de polyuréthane, plastiques, rembourrage de meubles, tapis, textiles non destinés à l'habillement, isolants électriques, ordinateurs, téléphones et téléviseurs	<ul style="list-style-type: none"> • Interdiction de commercialisation d'articles ayant des concentrations > 0,1 % en masse de penta-BDE et d'octa-BDE (Directive européenne 2003/11/CE)
Produits de substitution des PBDE	HBCDs	Retardateur de flamme dans les mousses de polystyrène extrudé et choc, matériaux d'isolation de construction, textile d'ameublement, équipements électriques	<ul style="list-style-type: none"> • Soumis à autorisation sans exemption d'usage par REACH

Tableau 1 : Liste des composés étudiés et sources associées

Description de la méthode de prélèvement

1. Principe de prélèvement



Le prélèvement est effectué sans sélection des particules par taille ; il s'agit d'un prélèvement « toutes particules ». Les molécules sont piégées d'une part sur un filtre en fibre de quartz (porosité 0,3 µm) de 47 mm de diamètre (conditionné par l'EPHE) et d'autre part par de la résine XAD-2 (de granulométrie 20-60 mesh², préalablement purifiée par le laboratoire d'analyse) contenue dans une cartouche de prélèvement en inox. Ce dispositif permet de déterminer les concentrations des molécules en phase particulaire (sur le filtre) et en phase gazeuse (sur la résine).

Afin de piéger les molécules, le système de prélèvement a été conçu spécialement pour cette étude. A savoir un piégeage à l'aide d'une aspiration réalisée par une pompe à un débit constant de 10 à 25 L/min selon le lieu de prélèvement (intérieur ou extérieur) (Figure 2). Un régulateur et enregistreur de débit est également présent afin de contrôler et stabiliser le débit tout au long du prélèvement.

Les débits ont été définis en amont, afin de pouvoir échantillonner environ 500 m³ par prélèvement pour l'air extérieur et 200 m³ pour l'air intérieur sur une période de 2 semaines.

La cartouche contenant la résine possède deux vannes de part et d'autre afin d'assurer, avant et après le prélèvement, une non-contamination de l'échantillon. Un tamis de 230 µm est inséré juste après la cartouche afin de retenir les billes de résine.

Figure 2 : Schéma du dispositif de prélèvement

Afin de maintenir les billes de résine XAD-2 et éviter une perte de charge trop importante de la laine de quartz est préalablement introduite en sortie de la cartouche (Figure 3).



Figure 3 : Illustration d'une cartouche de rétention des composés à l'état gazeux

² En granulométrie, le mesh (ou US mesh) est une convention américaine de mesure de maille (« mesh », en anglais) d'un tamis.

2. Préparation et installation

2.1. Préparation des supports de prélèvement

Les filtres utilisés pour piéger la phase particulaire sont préalablement « calcinés » (passage dans un four à 400°C pendant 4 heures) avant leur utilisation. La résine XAD-2 contenue dans les cartouches de prélèvement est également conditionnée par le laboratoire d'analyse. La résine est purifiée au cours d'une séquence d'extraction à l'aide d'un extracteur automatique (ASE350 Thermo, Dionex). Trois extractions consécutives sont réalisées avec du méthanol, de l'acétone puis de l'hexane/dichlorométhane (50/50 v/v³). La résine est ensuite séchée sous vide. La résine est remplacée à chaque campagne de mesure (Annexe 1).

Le matériel permettant l'échantillonnage (pompe, ligne, porte filtre, régulateur de débit) est vérifié afin d'assurer un bon fonctionnement du prélèvement. Les capteurs de température, d'humidité et de CO₂ font l'objet d'un suivi métrologique (étalonnage). Les capteurs de CO₂ sont contrôlés en début et fin de chaque campagne.

2.2. Installation du dispositif

Le système de prélèvement est assemblé sur place lors de l'installation. Avant le démarrage du prélèvement, un test de fuite est effectué, puis le débit est relevé au niveau de la ligne de prélèvement à l'aide d'un débitmètre. Le débit est pris en litre par minute (L/min) mais également en normaux-litres⁴ par minute (NL/min) afin de comparer les débits réels et les débits mesurés par le régulateur de débit. Les données de température et de pression sont également relevées.

Le débit relevé doit être aux alentours de 25 L/min pour un prélèvement d'air extérieur et d'environ 10 L/min pour un prélèvement d'air intérieur.

La cartouche de prélèvement est positionnée verticalement pour garantir un échantillonnage homogène et éviter tout chemin préférentiel.

Comme prévu dans le protocole appliqué en Picardie, lors de la précédente étude menée en 2015, chaque prélèvement a eu une durée de 2 semaines.

Une sonde de température et d'humidité et un capteur de CO₂ sont ajoutés au système afin d'avoir un suivi de température et un suivi du confinement de la pièce où se trouve le prélèvement (uniquement pour le prélèvement en intérieur).

3. Récupération et traitement des échantillons

Une fois le prélèvement terminé, un test de fuite est à nouveau effectué puis les débits sont vérifiés à l'aide d'un débitmètre et relevés en L/min et en NL/min. Le système est alors arrêté et les vannes de la cartouche sont hermétiquement fermées. La cartouche de prélèvement et le filtre du porte-filtre sont retirés, le filtre est placé dans une boîte de Petri pour le transport. La cartouche et le filtre sont regroupés dans une pochette afin de les appairer. Tous les prélèvements seront conservés au froid dans une glacière durant le transport.

La sonde de température et humidité et le capteur de CO₂ (pour le prélèvement de l'air intérieur) sont également récupérés.

Tous les éléments associés aux prélèvements (identification de la cartouche, du filtre, des sondes, date de début et fin de prélèvement, débit de début et de fin ...) sont notés sur un formulaire de

³ Volume par volume. Utilisé lorsque les deux produits chimiques sont des liquides. Dans ce cas, le mélange est composé de 50% d'hexane et 50% de dichlorométhane.

⁴ Le volume dit normal exprimé en Nm³ ou NL correspondant à un volume de gaz ramené sous une pression de 1013,25 hPa (pression d'une atmosphère normale ou 1 atm) et une température de 0 °C.

prélèvement afin d'avoir une traçabilité complète de chaque séquence de prélèvement. Tous les échantillons sont ensuite enregistrés dans un fichier de gestion des enregistrements.

Dès le retour des échantillons et avant envoi au laboratoire d'analyse, les échantillons (cartouches et filtres) sont placés au congélateur. La conservation au congélateur ne doit pas excéder un mois.

Les échantillons sont ensuite envoyés au laboratoire d'analyse dans une caisse réfrigérée.

4. Validation des prélèvements

Afin de valider les différents prélèvements réalisés, des critères de validation ont été appliqués. Ceux-ci portent sur les tests de fuite, la variation des débits de prélèvement avant et après échantillonnage ainsi que sur les volumes de prélèvement.

Le Tableau 2 reprend ces différents critères.

Élément vérifié	Critère de validation
Tests de fuite entre la sortie de la cartouche et la tête de prélèvement	Absence de fuite
Variation de débit entre début et fin de prélèvement pour les débits > 10 L/min	Variation inférieure à 5%
Variation de débit entre début et fin de prélèvement pour les débits < 10 L/min	Variation inférieure à 10%
Volume prélèvement air intérieur	Volume total supérieur à 150 m ³
Volume prélèvement air extérieur	Volume total supérieur à 300 m ³

Tableau 2 : Critères de validation des prélèvements

Description des méthodes d'analyse

Les résines et les filtres sont stockés à -18°C dès leur arrivée au laboratoire jusqu'à la réalisation de leurs extraction et analyse.

1. Extraction et préparation des échantillons

Les deux types de matrices (filtres et résines) sont extraits avec un appareil d'extraction automatique d'échantillon (ASE 350, Thermo, Dionex), qui permet la désorption des molécules recherchées avec un mélange de solvants Dichlorométhane/Méthanol (2/1 ; v/v) à température et pression élevées. Avant l'extraction, différentes molécules marquées servant d'étalons internes sont ajoutées pour améliorer la précision de la quantification ultérieure. Les extraits récupérés, contenant les molécules à analyser, sont ensuite concentrés jusqu'à environ 500 µL par chauffage à 70°C sous un flux d'azote puis déposés dans un vial⁵ d'injection de 2 mL avant d'être analysés (détails en Annexe 1).

⁵ Flacon de petit volume (quelques mL) contenant l'extrait à analyser.

2. Analyses

Les extraits, contenus dans du méthanol, sont tout d'abord analysés sur une chaîne chromatographique en phase liquide couplée à un double spectromètre de masse en tandem (LC-MS/MS). Trois injections sont successivement réalisées : la première pour l'analyse des parabènes, du TBBPA, du triclosan et des HBCDs ; la seconde pour l'analyse des alkylphénols et du Bisphénol A et la troisième pour l'analyse des alkylphénols éthoxylates. L'extrait est ensuite évaporé à sec sous flux d'azote et par chauffage à 70°C puis repris avec 500 µL d'hexane.

Les analyses suivantes utilisent une chaîne chromatographique en phase gazeuse couplée à un simple ou double spectromètre de masse en tandem (GC-MS ou GC-MS/MS).

Une première séquence d'analyse utilise le GC-MS pour analyser successivement la cyperméthrine et les insecticides, les muscs, les phtalates et les HAP.

L'extrait est ensuite reconcentré une nouvelle fois, puis transféré dans un nouveau vial avec restricteur avant les analyses sur le GC-MS/MS pour les PCB et les PBDE.

Ces analyses permettent de donner une quantification précise et sensible des molécules recherchées grâce à l'utilisation d'étalons internes et d'étalons de calibration injectés avant les échantillons pour chaque cycle analytique. Pour chaque composé, les résultats sont exprimés en ng dans le vial et divisés par le volume d'air prélevé pour obtenir sa concentration dans l'air en ng/m³.

3. Validation méthodologique : blancs analytiques, rendements extraction, limites de quantification, efficacité du piégeage

En chimie analytique, une méthode d'analyse doit être validée pour être sûr que la justesse et la précision des résultats puissent répondre aux contraintes imposées par la mesure de molécules présentes à l'état de trace dans des matrices environnementales comme les phases gazeuse et particulaire de l'air ambiant. Pour cela, des tests préalables ont été effectués en ajoutant aux deux matrices étudiées des quantités connues de chaque contaminant étudié. Ceci a permis d'obtenir les rendements d'extraction de la méthode ainsi que les limites de détection et de quantification (Laborie et al, 2015). De plus afin de s'assurer que tous les contaminants à l'état gazeux étaient efficacement « piégés » par la résine, des tests consistant en des analyses séparées des deux cartouches en série ont permis de valider que la très grande majorité des contaminants étaient déjà bien adsorbée sur la première cartouche (Annexe 2).

Pour des raisons analytiques, les concentrations en TBBPA et en naphthalène n'ont pas été validées et ne sont pas présentées.

Enfin pour chaque série de huit échantillons, un échantillon « blanc » est réalisé en parallèle à partir de supports de prélèvement (filtre et résine) non utilisés. Ces derniers sont ensuite extraits et analysés comme les autres afin de déterminer l'existence d'un risque de contamination originel des matériaux vis-à-vis des contaminants étudiés. Si la contamination observée dans l'échantillon « blanc » est supérieure à un quart de la valeur dans l'échantillon, alors celle-ci est corrigée en soustrayant la valeur de l'échantillon « blanc » (détails en Annexe 3).

Les limites de quantification (LQ) des différents composés analysés sont présentées en Annexe 3.

Expression des résultats

Unité	ng/m ³
Limite de quantification de la méthode (LQ)	ng/m ³

Les résultats sont exprimés en concentration totale dans l'air, ce qui correspond à la somme des concentrations dans la phase gazeuse (adsorbée sur résine) et dans la phase particulaire (retenue sur filtre).

Les composés sont exprimés soit individuellement, soit en somme de composés d'une même famille.

Phtalates = somme de 7 phtalates

Alkylphénols = somme des alkylphénols (OP + NP)

Alkylphénols éthoxylates = somme des 4 alkylphénols éthoxylates

HAP = somme des 15 HAP

Parabènes = somme de 4 parabènes

PCB ind = somme des 7 PCB indicateurs (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)

PBDE = somme des 8 PBDE

Tests statistiques

Afin de déterminer si les différences de concentrations observées entre les sites et les saisons étaient significatives, des tests statistiques ont été réalisés sous le logiciel R (R Core Team, 2015).

La comparaison des sites et des saisons a été effectuée avec un test de comparaison non paramétrique multiple (nparcomp package) en considérant un risque α de 5%.

Contexte environnemental

Cette partie détaille le contexte environnemental des sites de mesures et aide à l'interprétation des résultats ci-après.

Caractéristiques des différents sites extérieurs de mesures

Afin de comprendre le comportement de certains contaminants, nous avons indiqué dans le Tableau 3, les sources de pollution les plus importantes se trouvant à proximité de chaque site, la température et l'humidité moyenne ainsi que les niveaux moyens en PM10⁶ et PM2.5⁷, au cours de chaque série de mesures. Les données de température et d'humidité sont issues de la station Météo-France la plus proche. Les données de PM10 et de PM2.5 ont été relevées par la station de mesures d'Atmo Hauts-de-France la plus proche⁸.

La température et l'humidité ont une incidence sur la volatilisation des molécules. L'augmentation de la température va avoir tendance à favoriser la volatilisation de certaines molécules, tandis que celle de l'humidité aura tendance à la réduire.

Les concentrations moyennes en PM10 et PM2.5 pourront être utiles afin de suivre l'évolution des pourcentages de composés en phase particulaire.

⁶ Les PM10 représentent la catégorie de particules dont le diamètre est inférieur à 10 micromètres (fraction inhalable).

⁷ Les PM2.5, ou très fines particules, ont un diamètre inférieur à 2,5 micromètres. Elles progressent plus profondément dans l'appareil respiratoire.

⁸ Référence : station RU1 de Campagne-lès-Boulonnais ; Urbain : station MC7 de Lille Leeds ; Industriel : station VA2 de Valenciennes Wallon.

Sites de mesures extérieures	Sources à proximité	Température / humidité / PM10 / PM2.5 (valeurs moyennes) PRINTEMPS	Température / humidité / PM10 / PM2.5 (valeurs moyennes) ETE	Température / humidité / PM10 / PM2.5 (valeurs moyennes) AUTOMNE	Température / humidité / PM10 / PM2.5 (valeurs moyennes) HIVER
Référence	Commune de 600 hab., 17,5 km de l'A26 et 23,2 km de l'A16, grandes cultures et élevage	13,9°C / 86,7% 16,6 µg/m ³ / 12,4 µg/m ³	18,0°C / 79,1% - ⁹ / 10,7 µg/m ³	8,8°C / 88,6% 16,4 µg/m ³ / 11,8 µg/m ³	4,0°C / 89,0% 26,5 µg/m ³ / 21,2 µg/m ³
Urbain	Voie de circulation avec TMJA ¹⁰ de 11 277 véh/j	15,5°C / 80,3% - / - ¹¹	19,4 °C / 72,8% 21,6 µg/m ³ / 11,9 µg/m ³	8,8°C / 87,6% 25,0 µg/m ³ / 16,2 µg/m ³	4,4°C / 85,9% 36,2 µg/m ³ / 25,7 µg/m ³
Industriel	Sud de la commune de Marly, DCX Chrome (métallurgie) à 1 km au Nord-Ouest, PPG Industries France (peintures) à 1,4 km au Nord-Est, SEVE (enrobés) à 300 m à l'Est, autoroute A2 à 250 m au Sud-Est	15,4°C / 84,0% 24,9 µg/m ³ / 15,8 µg/m ³	19,1°C / 75,2% 22,8 µg/m ³ / 12,6 µg/m ³	8,6°C / 87,9% 25,5 µg/m ³ / 18,5 µg/m ³	4,4°C / 85,5% 35,0 µg/m ³ / 26,9 µg/m ³

Tableau 3 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements extérieurs

⁹ Taux de fonctionnement inférieur à 85%. La concentration moyenne du polluant n'est ainsi pas représentative sur la période de mesures.

¹⁰ Trafic Moyen Journalier Annuel

¹¹ Taux de fonctionnement inférieur à 85%. La concentration moyenne du polluant n'est ainsi pas représentative sur la période de mesures.

Caractéristiques des différents sites intérieurs de mesures

Caractéristiques techniques :

Les informations indiquées dans le Tableau 4 seront considérées lors de l'exploitation des résultats. Les matériaux utilisés, les systèmes de chauffage et de ventilation, les activités de cuisson ainsi que les travaux récemment réalisés à l'intérieur du bâtiment pouvant avoir un impact sur les niveaux de certains contaminants.

Sites de mesures intérieurs	Pièce instrumentée	Revêtements de la pièce instrumentée	Type de ventilation	Type de chauffage	Cuisine à proximité (et combustible utilisé)	Travaux réalisés dans le bâtiment au cours des 6 derniers mois
Bureaux	Couloir d'accès à des bureaux	Sol : Dalles moquette Mur : peinture Plafond : faux plafond Dalles	Aucune dans cette pièce ¹²	Electrique	Oui (électrique)	Nov./Déc. 2015 : travaux de cloisonnement (création d'un bureau dans le hall d'accueil) 09 au 24/02/2017 : travaux de cloisonnement de bureaux et espace technique + installation de nouveaux mobiliers + peinture + travaux électriques et plomberie /!\ pose de revêtement PVC (< 2 m ²) entre le 20 et le 22/02/2017
Ecole	Hall d'entrée	Sol : carrelage Mur : peinture Plafond : bois peint	Aucune (ouverture des portes et fenêtres)	Gaz (chaufferie en dehors du bâtiment)	Non	Aucun

Tableau 4 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements intérieurs - caractéristiques techniques

¹² Certaines parties du bâtiment bénéficient cependant d'une VMC simple flux générale à l'immeuble (dans les WC / non fonctionnelle) ou d'une VMC simple flux dédiée au 1^{er} étage où sont situés les bureaux (salle de réunion, cafétéria, ancienne salle pollens, atelier et labo chimie) ou encore d'une climatisation dans certaines pièces à usage spécifique (salle serveurs et labo métrologie).

Paramètres de confort :

Le Tableau 5 présente les paramètres de confort relevés au cours des différentes campagnes de mesure pour chaque site de mesures intérieur.

Comme indiqué précédemment, la température et l'humidité ont une incidence sur la volatilisation des molécules. L'augmentation de la température va avoir tendance à favoriser la volatilisation de certaines molécules, tandis que celle de l'humidité aura tendance à la réduire (Schwarzenbach et al, 2003).

La teneur moyenne en CO₂ renseigne l'importance du confinement de la pièce de mesure. Une faible valeur en CO₂ indique une absence de confinement, alors qu'une valeur élevée fait apparaître un problème de ventilation et d'aération de la pièce (valeur généralement supérieure à 1300 ppm).

Au cours de certaines campagnes, des problèmes techniques ont été rencontrés lors de la mesure de ces paramètres de confort. De ce fait, l'humidité relative au sein de l'école n'a pas pu être mesurée, lors des campagnes estivale et automnale.

Sites de mesures intérieurs	Température / humidité relative / teneur en CO ₂ (valeurs moyennes) PRINTEMPS	Température / humidité relative / teneur en CO ₂ (valeurs moyennes) ETE	Température / humidité relative / teneur en CO ₂ (valeurs moyennes) AUTOMNE	Température / humidité relative / teneur en CO ₂ (valeurs moyennes) HIVER
Bureaux	22,8°C / 53% / 584 ppm	25,3°C / 49% / 428 ppm	- / - / - ¹³	19,8°C / 37% / 752 ppm
Ecole	20,2°C / 59% / 496 ppm	23,8°C / pas de données / 220 ppm	20,7°C / pas de données / 289 ppm	20,5°C / 33% / 505 ppm

Tableau 5 : Caractéristiques des différents sites de prélèvements intérieurs - paramètres de confort

¹³ Taux de fonctionnement inférieur à 85%, en raison d'une perte de données du 09 au 21/11/2016. La concentration moyenne du polluant n'est ainsi pas représentative sur la période de mesures automnale.

Les 5 sites de mesures que nous avons détaillés précédemment ont été étudiés du 9 mai 2016 au 3 mars 2017.

Les périodes de mesure sont présentées dans le Tableau 6 pour chaque site.

N° série par saison	Printemps			Eté			Automne			Hiver		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Référence	11/05/2016 au 25/05/2016	25/05/2016 au 08/06/2016	08/06/2016 au 22/06/2016	21/07/2016 au 01/08/2016	01/08/2016 au 11/08/2016	11/08/2016 au 31/08/2016	12/10/2016 au 26/10/2016	26/10/2016 au 08/11/2016	08/11/2016 au 22/11/2016	18/01/2017 au 01/02/2017	01/02/2017 au 14/02/2017	14/02/2017 au 02/03/2017
Urbain	10/05/2016 au 23/05/2016	23/05/2016 au 08/06/2016	08/06/2016 au 24/06/2016	20/07/2016 au 02/08/2016	02/08/2016 au 12/08/2016	12/08/2016 au 29/08/2016	10/10/2016 au 25/10/2016	25/10/2016 au 07/11/2016	07/11/2016 au 21/11/2016	16/01/2017 au 30/01/2017	30/01/2017 au 13/02/2017	13/02/2017 au 02/03/2017
Industriel	09/05/2016 au 25/05/2016	25/05/2016 au 07/06/2016	07/06/2016 au 21/06/2016	19/07/2016 au 02/08/2016	02/08/2016 au 12/08/2016	12/08/2016 au 30/08/2016	10/10/2016 au 24/10/2016	24/10/2016 au 07/11/2016	07/11/2016 au 22/11/2016	19/01/2017 au 02/02/2017	02/02/2017 au 13/02/2017	13/02/2017 au 27/02/2017
Bureaux	Pas de mesure	23/05/2016 au 09/06/2016	09/06/2016 au 24/06/2016	18/07/2016 au 02/08/2016	02/08/2016 au 12/08/2016	12/08/2016 au 29/08/2016	10/10/2016 au 25/10/2016	25/10/2016 au 07/11/2016	07/11/2016 au 21/11/2016	16/01/2017 au 30/01/2017	30/01/2017 au 13/02/2017	13/02/2017 au 03/03/2017
Ecole	09/05/2016 au 25/05/2016	25/05/2016 au 07/06/2016	07/06/2016 au 21/06/2016	19/07/2016 au 02/08/2016	02/08/2016 au 12/08/2016	12/08/2016 au 30/08/2016	10/10/2016 au 24/10/2016	24/10/2016 au 07/11/2016	07/11/2016 au 22/11/2016	19/01/2017 au 02/02/2017	02/02/2017 au 13/02/2017	13/02/2017 au 27/02/2017

Tableau 6 : Périodes de prélèvements

Suite à un refus tardif pour des mesures initialement prévues dans le hall d'accueil d'un immeuble de bureaux sur Lille, les mesures ont finalement dues être réalisées dans les locaux d'Atmo Hauts-de-France, ce qui explique l'absence de mesure pour le 1^{er} échantillonnage du printemps sur le site « Bureaux ».

Au cours de l'exploitation des résultats les sites intérieurs (Bureaux et Ecole) ont été comparés au site extérieur à proximité. Les sites extérieurs (Urbain et Industriel) ont été comparés au site de référence (Référence).

Le Tableau 7 présente l'éloignement entre les différents sites. Le surlignage en vert correspond aux sites comparés deux à deux.

Distance entre les sites	Référence	Urbain	Industriel	Bureaux	Ecole
Référence		76,73 km	115,01 km	75,87 km	115,01 km
Urbain			47,84 km	1,05 km	47,84 km
Industriel				47,99 km	< 5 m
Bureaux					47,99 km
Ecole					

Tableau 7 : Distance entre les sites

Résultats

L'exploitation présentée ci-après est basée sur les résultats des analyses réalisées sur les phases gazeuse et particulaire. Cette exploitation a été réalisée en collaboration avec le laboratoire d'analyse sur la base de l'expérience acquise au cours de précédentes études, notamment celle menée en Picardie en 2015.

La répartition des concentrations entre la phase gazeuse et la phase particulaire, puis la hiérarchisation des contaminants regroupés par famille sont présentées en milieux intérieurs et extérieurs.

Les composés principalement mesurés par site sont examinés et comparés avec les sites extérieurs correspondant.

Enfin, les différentes familles de composés et certains composés sont étudiés afin de pouvoir définir la spécificité de la contamination de l'air ambiant selon les sites, les milieux et les saisons en fonction de la présence possible de sources potentielles.

Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire

La Figure 4 présente la répartition des groupes de polluants par phase selon le milieu.

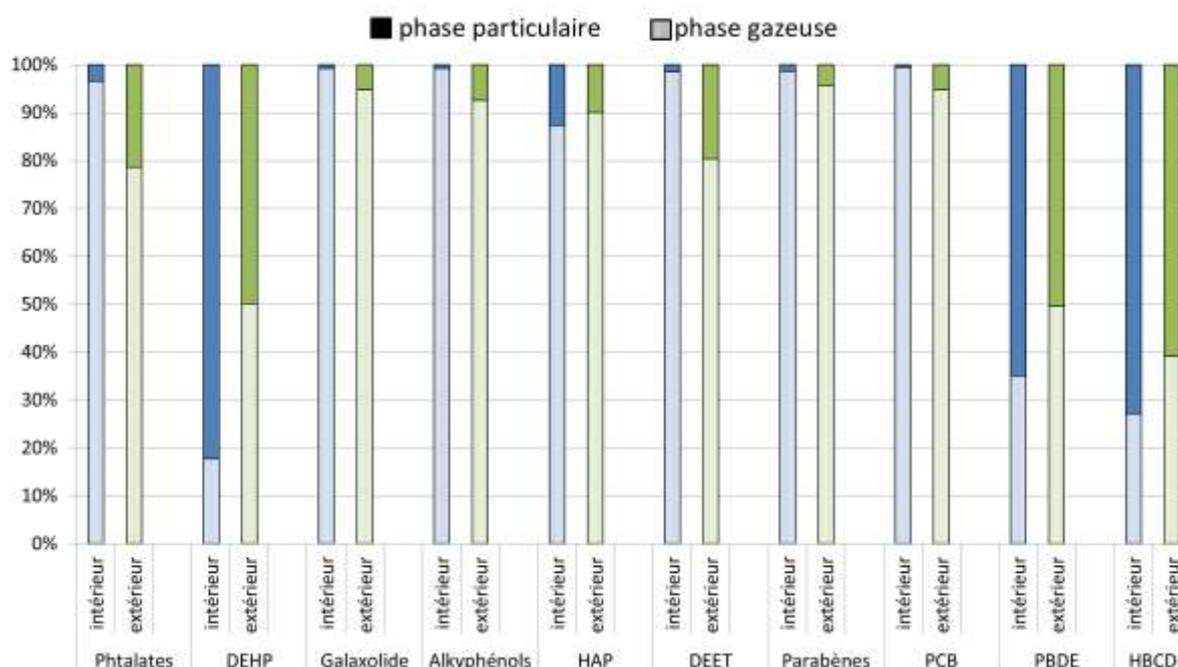


Figure 4 : Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire selon les groupes chimiques

Les composés étudiés ont été majoritairement quantifiés dans la phase gazeuse. Cette distribution varie légèrement entre l'air intérieur et l'air extérieur, avec une proportion plus importante en phase particulaire généralement liée à la présence de particules plus élevée à l'extérieur.

Cette distribution est principalement dépendante des propriétés physico-chimiques des molécules. Dans l'air intérieur, les composés ayant une pression de vapeur supérieure à 0,001 Pa, seront à plus de 80% en phase gazeuse (Moreau-Guigon et al., 2016). Les composés les moins volatils comme le DEHP, les PBDE et l'HBCD seront par contre préférentiellement présents dans la phase particulaire en air intérieur comme en air extérieur.

Cette répartition phase gazeuse/particulaire est comparable à celle observée en Picardie en 2015.

De légères différences sont tout de même observées pour les phtalates, les HAP, le DEET, les PCB, les PBDE et l'HBCD comme le montre la Figure 5.

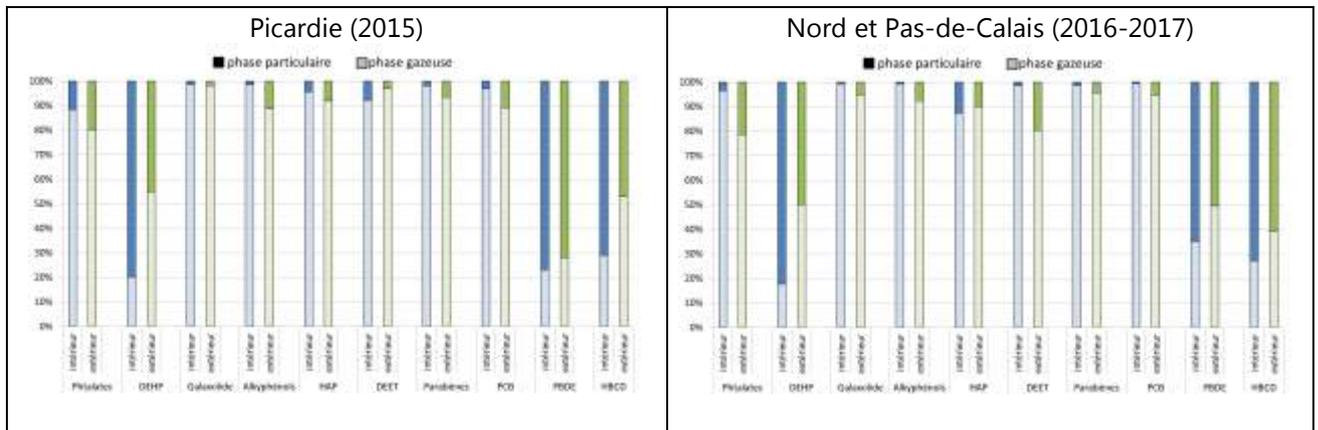


Figure 5 : Répartition entre la phase gazeuse et la phase particulaire en Hauts-de-France

En comparaison des sites de Picardie en 2015, les sites intérieurs du Nord et du Pas-de Calais présentent des proportions plus élevées de phtalates, de DEET et de PBDE en phase gazeuse, et de HAP en phase particulaire.

S'agissant des sites extérieurs, les PCB et les PBDE sont plus présents en phase gazeuse, tandis que le DEET et l'HBCD sont plus présents en phase particulaire.

Hiérarchisation des composés par famille chimique

Afin d'apprécier la hiérarchisation des différentes familles de contaminants étudiées, les concentrations obtenues pour les différents composés ont été sommées par famille.

La Figure 6 présente les résultats obtenus pour les **2 sites intérieurs**.

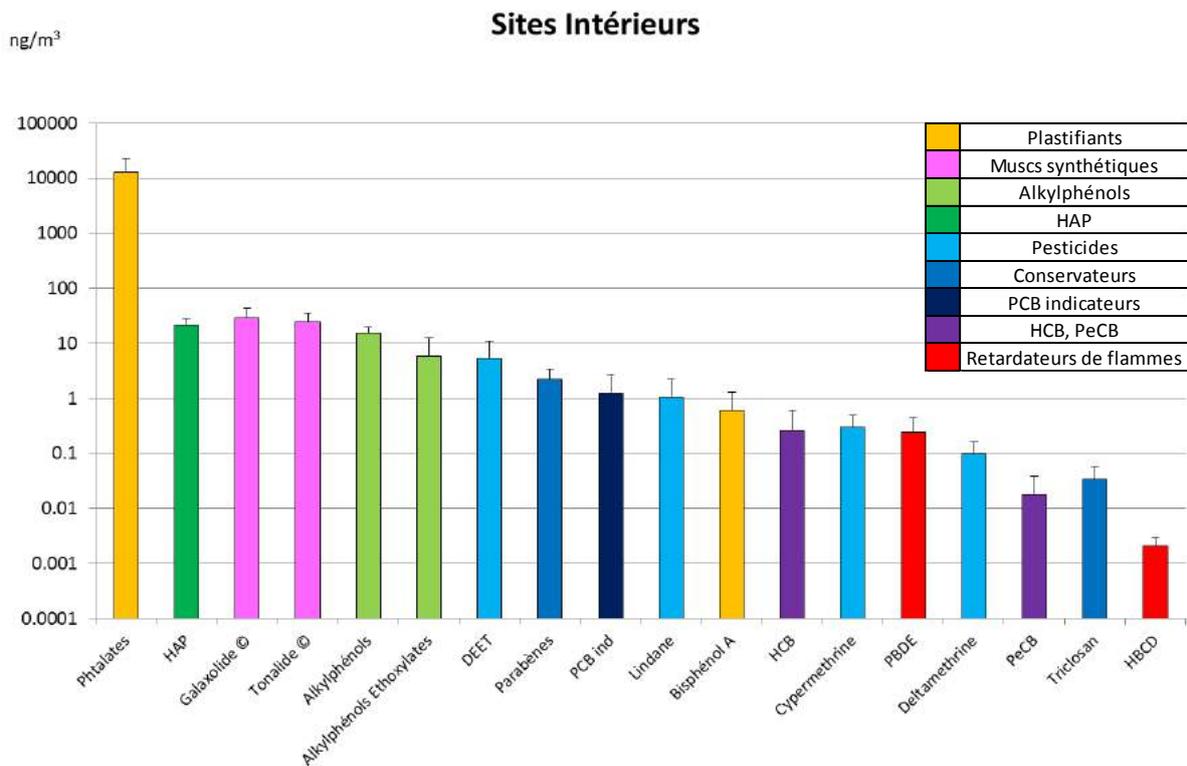


Figure 6 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille - sites intérieurs

Celle-ci montre que les phtalates sont les contaminants les plus abondants suivis du galaxolide©, du tonalide©, puis des HAP et alkylphénols.

Ces 4 familles étaient également les plus abondantes en 2015 (Figure 7).

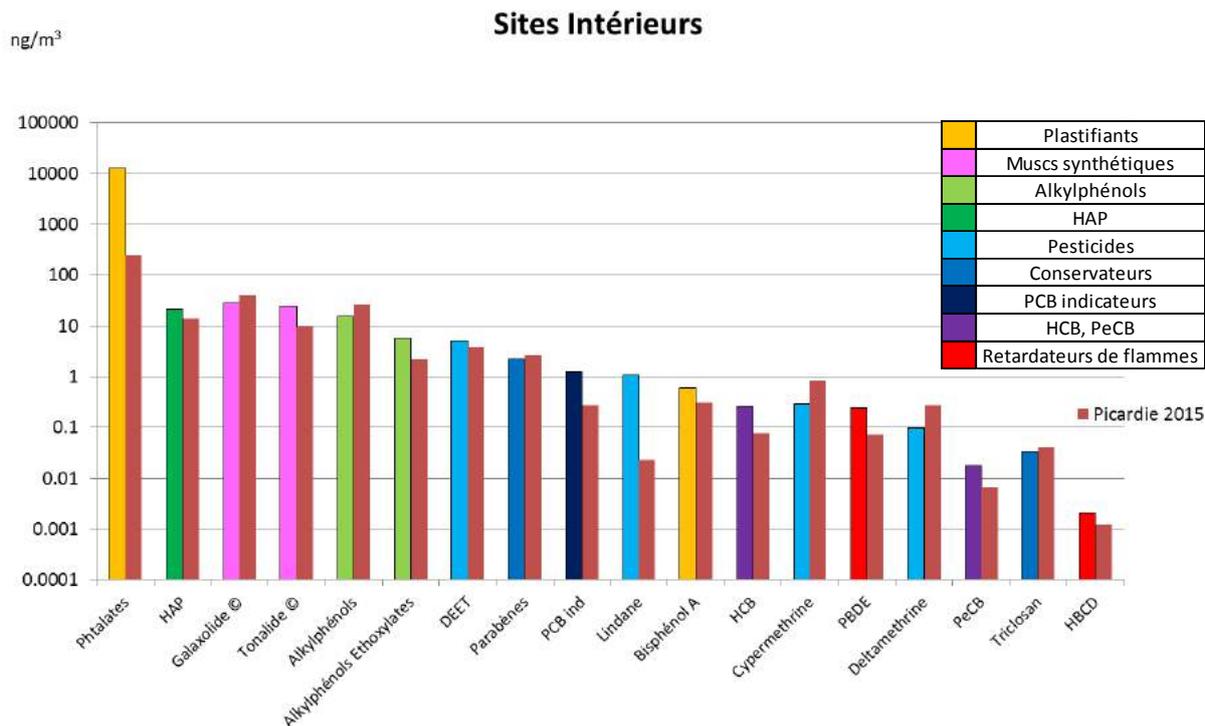


Figure 7 : Hiérarchisation des familles chimiques – sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Par comparaison avec la précédente campagne, la concentration moyenne en phtalates relevée dans le Nord (2 sites de Lille et Marly) est près de 50 fois plus élevée que celle des 4 sites picards (12 885 ng/m³ en 2016-2017 contre 251 ng/m³ en 2015). Cette tendance s'expliquerait par des travaux réalisés à l'intérieur du site « Bureaux » de Lille, au cours de la phase de mesures hivernale.

Au cours de cette nouvelle étude, on a quantifié plus de HAP (1,5 fois) et de tonalide© (2,5 fois) et moins de galaxolide © et d'alkylphénols (respectivement 1,4 et 1,7 fois moins).

Pour les autres familles, les principales différences sont la présence plus importante de PCB indicateurs (4,5 fois plus) et de lindane (45 fois plus).

La représentation individuelle des 2 sites intérieurs montre que le site « Bureaux » est globalement plus contaminé que le site « Ecole » (Figure 8), principalement en phtalates, galaxolide©, DEET, et bisphénol A. De son côté le site « Ecole » présente plus de HAP, de tonalide©, d'alkylphénols éthoxylates, de PCB indicateurs et de lindane.

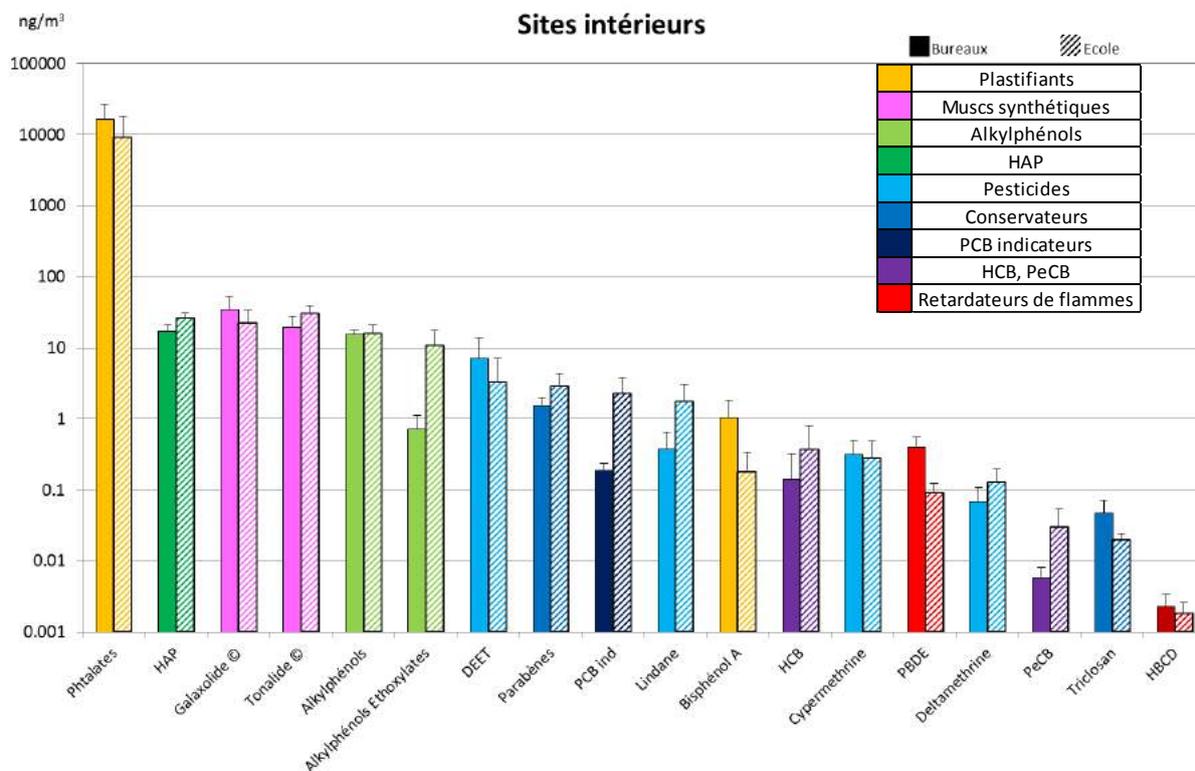


Figure 8 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille et par activité - sites intérieurs

Zoom sur les espaces scolaires

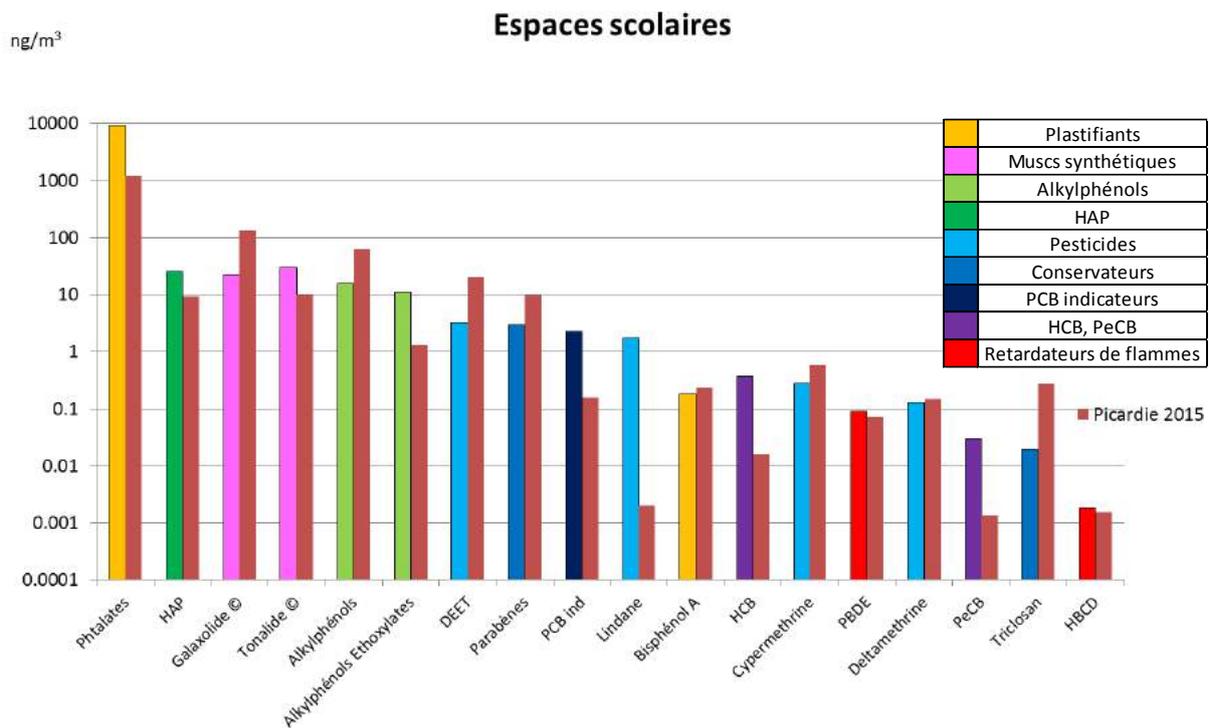


Figure 9 : Comparaison des sites scolaires - sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Lorsque l'on compare (Figure 9) la crèche de Picardie (site « Petite Enfance ») avec l'école maternelle du Nord, les différences sont très marquées pour plusieurs composés sur le site « Ecole » : le lindane et l'HCB (respectivement 860 fois et 24 fois plus présents), le PeCB (20 fois plus) et les PCB indicateurs, cependant dans des concentrations infimes. Les phtalates, les alkylphénols éthoxylates, les HAP et le tonalide© sont également relativement plus abondants.

Néanmoins, parmi les composés majoritaires, le site « Ecole » présente une concentration plus faible en galaxolide© et en alkylphénols. Il est également moins exposé que le site « Petite Enfance » aux insecticides (DEET, cyperméthrine et deltaméthrine), aux conservateurs (parabènes et triclosan), ainsi qu'au bisphénol A.

Zoom sur les espaces bureaux

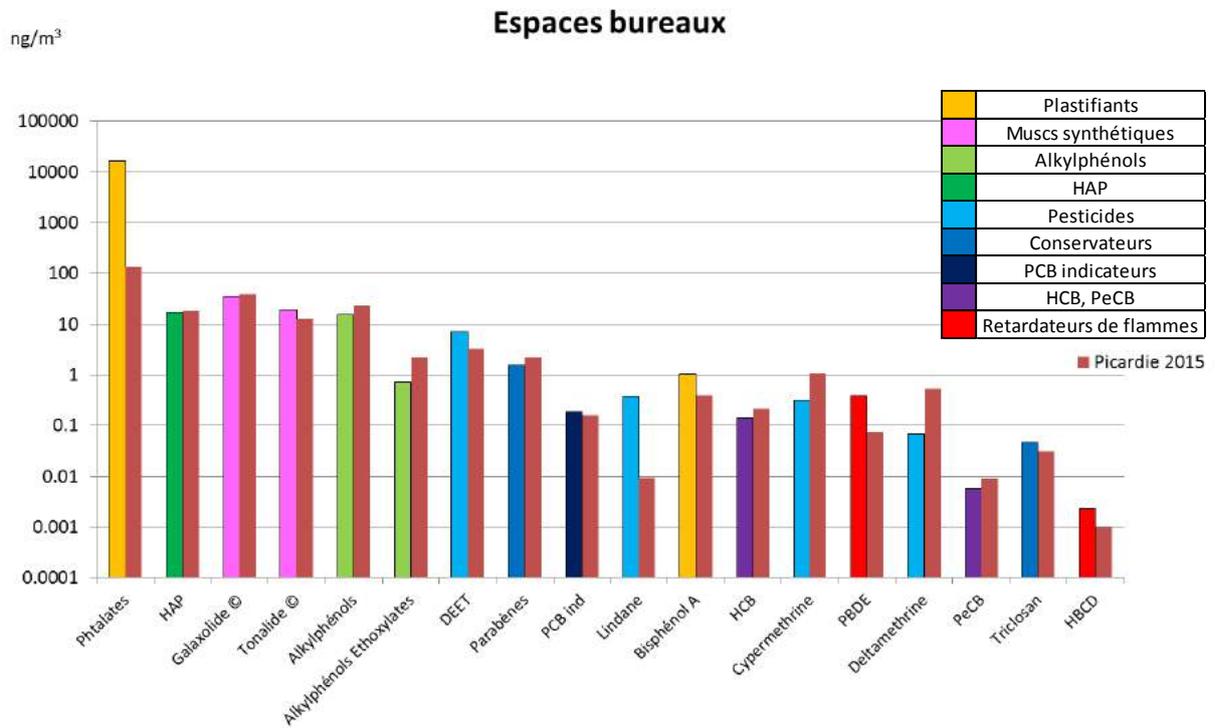


Figure 10 : Comparaison des sites bureaux - sites intérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Lorsque l'on compare le bâtiment de bureaux se trouvant à proximité du quartier de la gare d'Amiens, avec celui se trouvant en centre-ville de Lille (Figure 10), les différences sont principalement marquées pour 2 composés sur Lille par rapport à Amiens : les phtalates (> 120 fois plus concentrés à Lille) et le lindane (> 40 fois).

Néanmoins, s'agissant des autres composés majoritaires HAP, muscs synthétiques et alkylphénols, les teneurs rencontrées sont assez proches.

Pour les autres composés, les écarts restent faibles ou très similaires.

Entre l'air intérieur et extérieur, la hiérarchisation des groupes chimiques varie quelque peu suivant le milieu. Les phtalates restent cependant les contaminants majoritaires, suivis des HAP en air extérieur (Figure 11).

Comme en Picardie, des différences importantes apparaissent pour certains composés, notamment pour les muscs synthétiques (galaxolide© et tonalide©), avec des concentrations près de 65 fois supérieures à celles déterminées en milieu extérieur (jusqu'à 100 fois en Picardie).

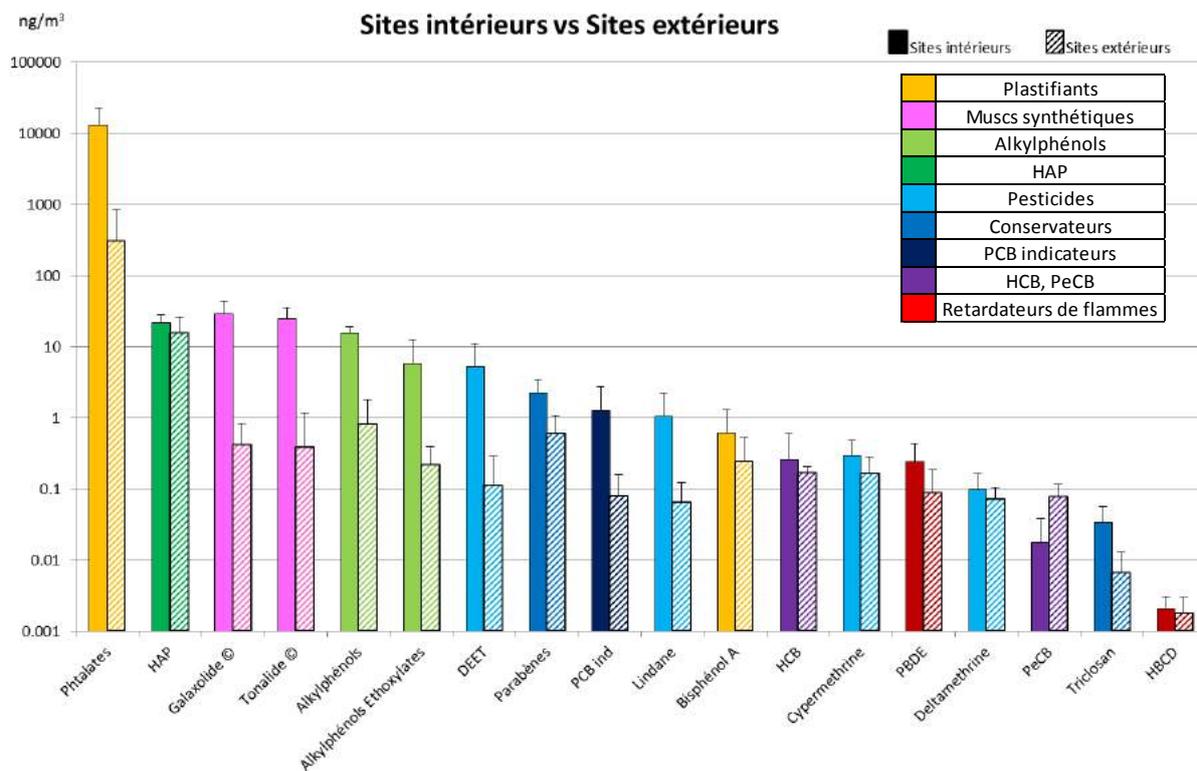


Figure 11 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille - sites intérieurs vs sites extérieurs

Cette hiérarchisation des composés majoritaires (phtalates et HAP) est identique à celle de Picardie ainsi qu'à celle d'une autre étude réalisée en Ile-de-France en 2013-2014 (Chevreuil et Moreau-Guigon, 2015).

L'étude des sites extérieurs montre que le site urbain (urbain à forte densité de population en proximité trafic) et le site industriel (urbain en proximité industrielle), présentent une contamination assez proche, vis-à-vis des composés majeurs. Le site rural de référence en milieu agricole montre quant à lui les valeurs les plus faibles, comme attendu au regard de son éloignement par rapport aux sources urbaines d'émissions potentielles (Figure 12). Par contre, contre toute attente, le lindane un insecticide organochloré aujourd'hui interdit d'usage, présente également des concentrations en territoire agricole plus faibles qu'en agglomération probablement en raison d'usages domestiques pour le traitement des bois de construction et de charpente, interdits plus récemment en 2006 (**atmo Nord – Pas-de-Calais, 2013**).

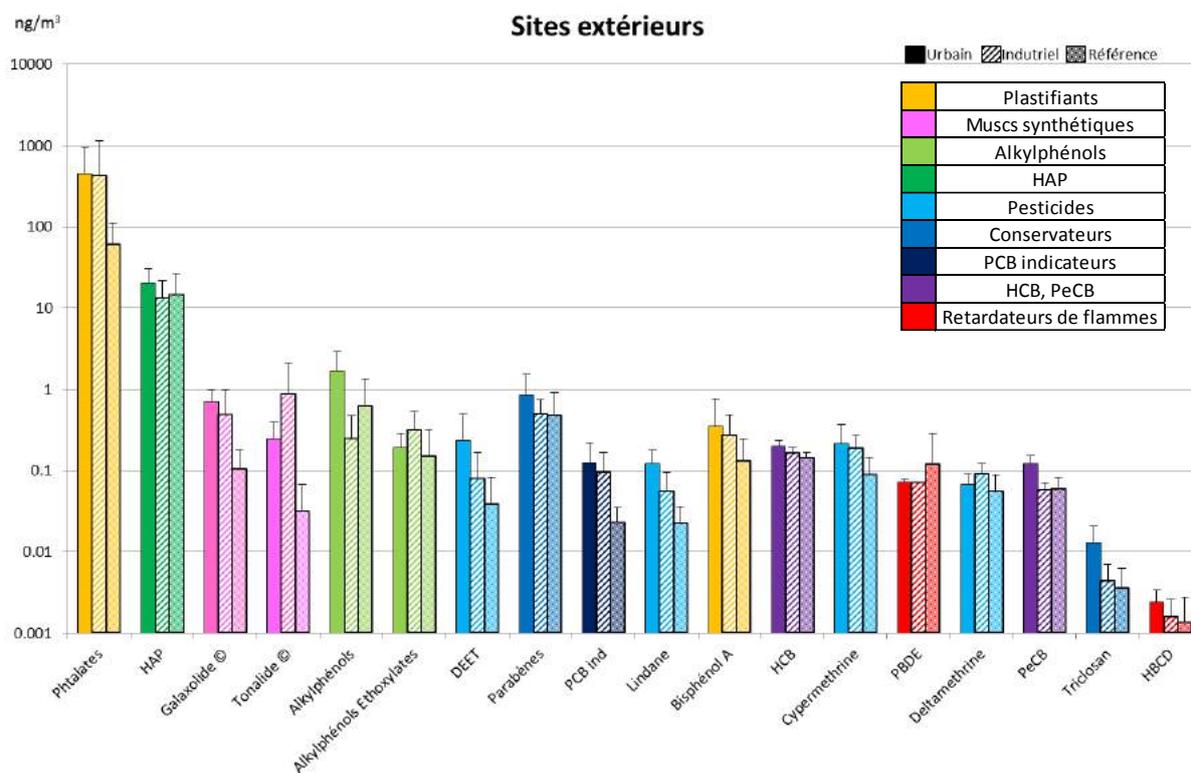


Figure 12 : Hiérarchisation des concentrations en contaminants par famille et par sites - sites extérieurs

Zoom sur les sites urbains

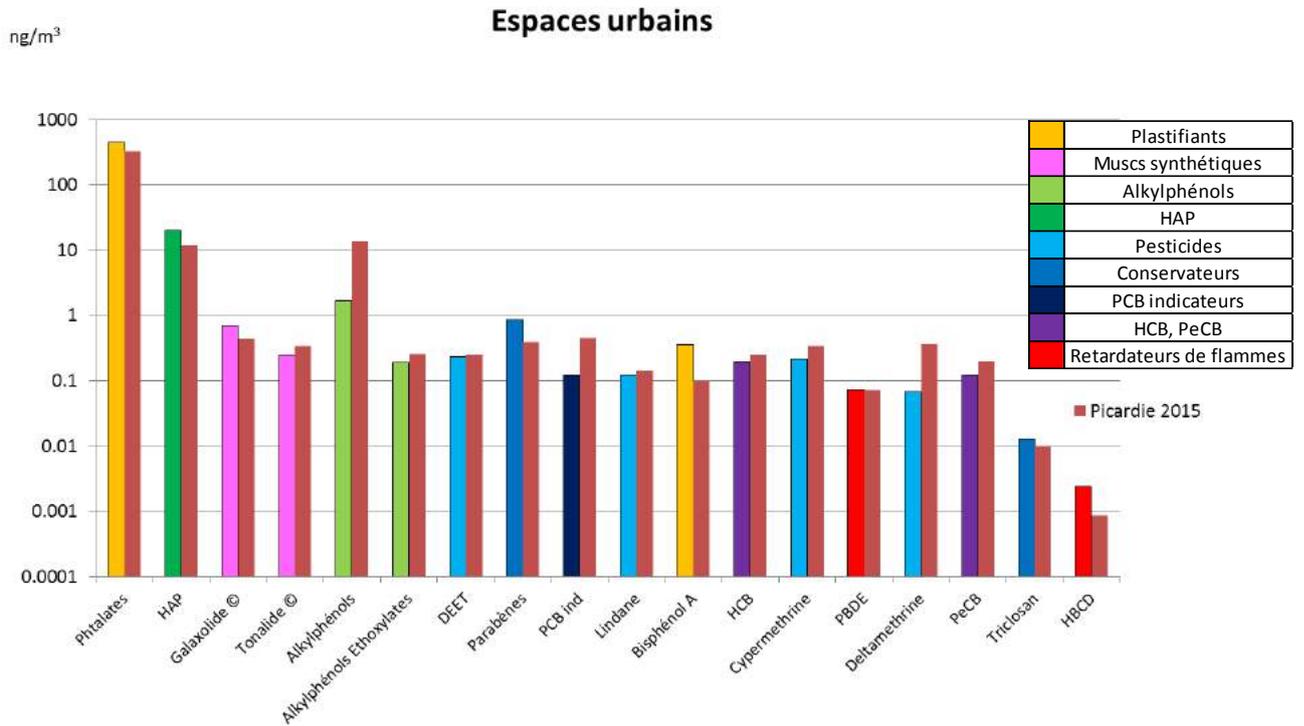


Figure 13 : Comparaison des centres urbains de Lille et d'Amiens - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Lorsque l'on compare les concentrations moyennes observées en centre-ville de Lille, avec les concentrations du centre urbain d'Amiens (Figure 13), on constate que les profils sont assez similaires, avec des majorations de l'ordre de 30% à 60% sur Lille pour les composés majoritaires (phtalates, HAP et galaxolide©).

Seules les concentrations de la famille des alkylphénols sont plus élevées à Amiens qu'à Lille. Pour les autres composés, les tendances sont proches.

Zoom sur les sites industriels

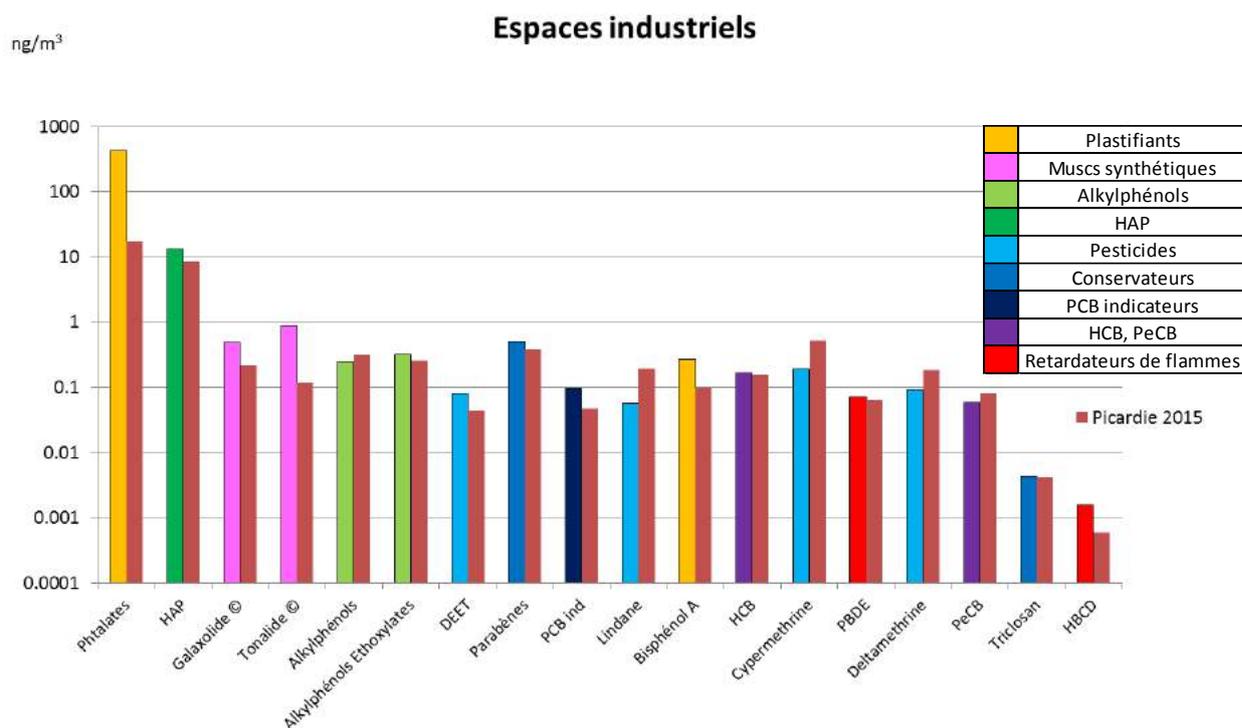


Figure 14 : Comparaison des sites urbains d'influence industrielle de Marly et d'Amiens - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Le site urbain de Marly, en proximité industrielle, présente des niveaux supérieurs au site d'Amiens, qui était situé à l'extérieur d'une habitation en proximité d'une zone industrielle (Figure 14). Les concentrations moyennes relevées sur Marly sont ainsi 25 fois plus importantes en phtalates et 2 fois plus élevées en HAP. La présence d'usines produisant des peintures (à moins de 1,5 km au Nord-Est) et des enrobés routiers (à moins de 300 m à l'Est) sur le site de Marly pourrait expliquer respectivement ces concentrations. Les muscs synthétiques y sont également plus présents (2 à 7 fois). La densité de population, dans un rayon de 1 km autour du point de mesures (1428 habitants/km² à Marly contre 620 habitants/km² pour Amiens), pourrait expliquer cette différence. En effet, plus la densité de population est élevée, plus les usages de détergents et de produits de soins corporels sont élevés. Ces espaces industriels restent globalement moins exposés que les espaces urbains.

Zoom sur les sites références

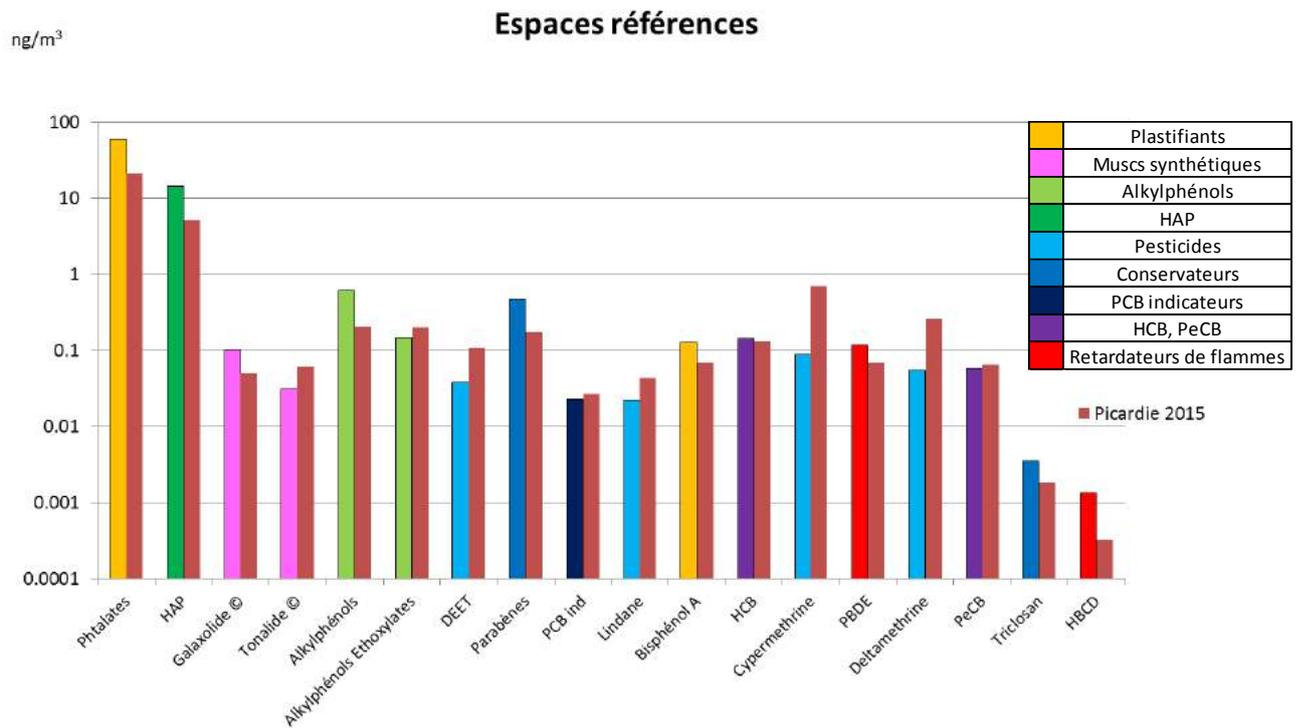


Figure 15 : Comparaison des sites de référence de Campagne-lès-Boulonnais et de Crécy en Ponthieu - sites extérieurs en Hauts-de-France (2016/2015)

Le site rural de Campagne-lès-Boulonnais présente dans l'ensemble des valeurs similaires, voire 2 à 3 fois plus importantes que le site forestier de Crécy en Ponthieu, pour les composés majoritaires : phtalates, HAP, galaxolide© et alkylphénols (Figure 15). Le site de Campagne-lès-Boulonnais étant proche de grandes cultures, la présence d'adjuvants dans les formulations commerciales de pesticides, dont les phtalates et les alkylphénols, peut expliquer des concentrations plus importantes que sur le site forestier.

Comme attendu au regard de la précédente étude menée en Picardie, ces espaces références restent les moins exposés, en comparaison des espaces urbains et des espaces industriels.

Composés majoritaires par famille et selon les sites de mesures

Les Figures 16 et 17 présentent la médiane¹⁴ des résultats obtenus par site et par composé ainsi que les valeurs minimales et maximales sur l'ensemble de l'étude. Ces spectres de composition en COSV présentent ce que l'on peut qualifier de « carte d'identité » de chaque site de prélèvements.

Comparaison des sites intérieurs :

Ces graphiques (Figure 16) font apparaître que le DiBP et le DEP (phtalates) sont les deux composés majoritaires pour l'ensemble des sites intérieurs. Ces composés étaient également majoritaires dans l'air intérieur en région Bretagne, ce sont les phtalates les plus volatils (Blanchard et al., 2014), ainsi que dans l'air intérieur des 4 sites de Picardie investigués en 2015 (Atmo Picardie, 2016).

Le galaxolide© est le musc synthétique majoritairement présent en air intérieur sur le site « Bureaux », tandis que la concentration en tonalide© est plus marquée sur le site de l'école.

Le nonylphénol présente les concentrations les plus élevées dans les 2 cas. Le site de l'école présente également l'alkylphénol éthoxylate NP1EO en quantité plus élevée que dans les bureaux.

Concernant les HAP, les deux sites présentent le phénantrène comme HAP majoritaire (traceur du trafic automobile et de la combustion dans l'air extérieur), suivi du fluorène ou encore de l'acénaphthène. Cela pourrait s'expliquer par l'importance du trafic automobile à proximité de ces deux sites intérieurs (centre-ville de Lille pour les bureaux et proximité de l'autoroute A2 pour l'école).

Le méthyl parabène est le composé en plus forte concentration de la famille des parabènes.

Le DEET, un insecticide, est le pesticide le plus abondant retrouvé (surtout présent au sein des bureaux).

Pour la famille des PCB, le composé 52 présente les niveaux de concentration les plus élevés (Atmo Picardie, 2016 et Chevreuil, 2013). Ce résultat s'explique du fait qu'il était plus abondant que le 28 dans les mélanges industriels tout en étant quasiment autant volatil. Le PCB 28 a également une médiane qui se distingue des autres sur ces deux sites. Il pourrait s'agir d'une source locale spécifique influençant le spectre en PCB de l'ensemble des sites.

Le PBDE 209, retardateur de flamme, est le composé principal de cette famille. Ce résultat est cohérent car il s'agit désormais du seul retardateur de flamme encore autorisé au sein de l'union européenne (retrouvé surtout dans les bureaux).

Pour une grande majorité d'entre eux, parmi les 70 composés analysés, l'air intérieur du site « Bureaux » comporte dans le cas présent plus de perturbateurs endocriniens que celui du site « Ecole ».

¹⁴ La médiane d'une série statistique est le nombre qui sépare la série (ordonnée en valeurs croissantes) en deux groupes de même effectif. C'est un paramètre de position de la série.

Comparaison des sites intérieurs avec les sites extérieurs (« Urbain » et « Industriel ») :

La comparaison entre le site extérieur « Urbain » et le site intérieur « Bureaux » fait apparaître des écarts importants pour certains composés (Figure 16). Le DiBP et le DEP (phtalates), ont des concentrations respectivement plus de 80 fois et près de 30 fois supérieures en air intérieur. S'agissant des muscs (galaxolide© et tonalide©), les rapports sont respectivement de 50 et 80 et de 15 pour le PBDE209 (retardateur de flamme).

Pour les HAP, les concentrations extérieures sont plus élevées qu'en intérieur, au regard de la proximité trafic (station de surveillance en proximité automobile), ainsi qu'une grande majorité des PCB et des chlorobenzènes en air ambiant. A l'inverse, on trouve plus de pesticides en air intérieur, notamment du DEET.

Pour le bâtiment « Ecole », en comparaison avec le site extérieur « Industriel », les écarts de concentrations de ces molécules sont moins marqués qu'entre le site « Bureaux » et le site « Urbain ». Pour les phtalates et les parabènes, les concentrations intérieures sont de l'ordre de 5 à 35 fois supérieures à celles relevées en extérieur. Ces proportions varient de 35 à 45 fois pour les muscs synthétiques (tonalide© et galaxolide©) et pour les 4 principaux HAP (phénanthrène, fluoranthène, acénaphthène et acénaphthylène), les concentrations intérieures sont 2 à 3 fois plus importantes.

Pour les autres composés, ils sont globalement plus présents en air intérieur ou dans des niveaux assez proches de ceux relevés dans l'air extérieur.

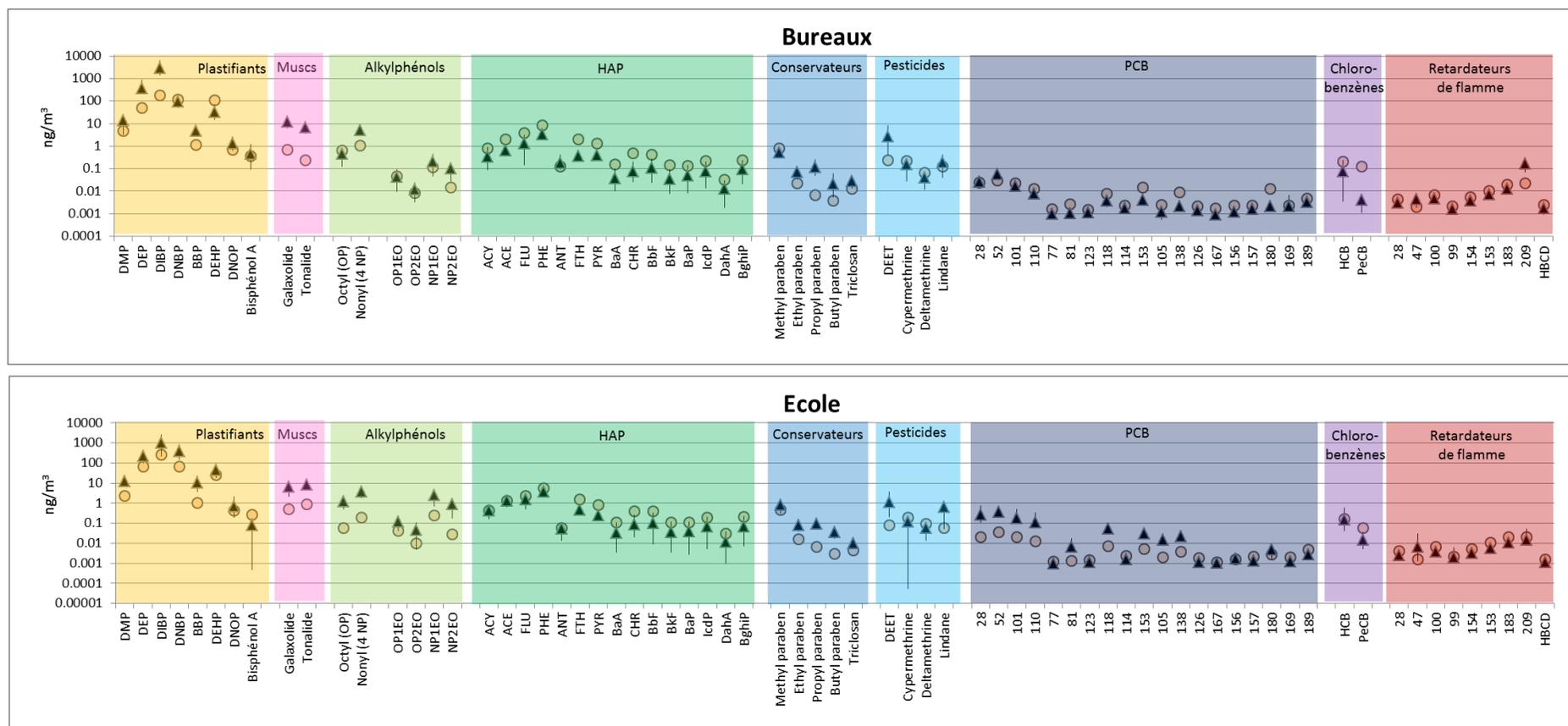


Figure 16 : Médiane des concentrations obtenues par composé individuel et par site suivant les sites intérieurs

Comparaison des sites extérieurs avec le site « Référence »

Le site « Référence » présente, pour les principaux contaminants atmosphériques, des concentrations inférieures aux deux autres sites extérieurs (Figure 17).

Sur le site « Urbain », le DEHP est 6 fois plus concentrés et les HAP, ainsi que les parabènes, les PCB et les chlorobenzènes, y sont davantage présents.

Globalement, les différences de concentrations en extérieur sont plus marquées au niveau du site « Urbain », en comparaison des deux autres sites extérieurs.

S'agissant des retardateurs de flamme, les niveaux recueillis sont assez similaires entre les trois sites extérieurs, légèrement plus élevés sur le site de référence.

Les concentrations sur le site « Référence » sont du même ordre de grandeur que celles relevées dans la forêt de Fontainebleau (Teil et al. 2016 ; Chevreuril, 2013) ainsi que dans l'étude en 2015 (Atmo Picardie, 2016).

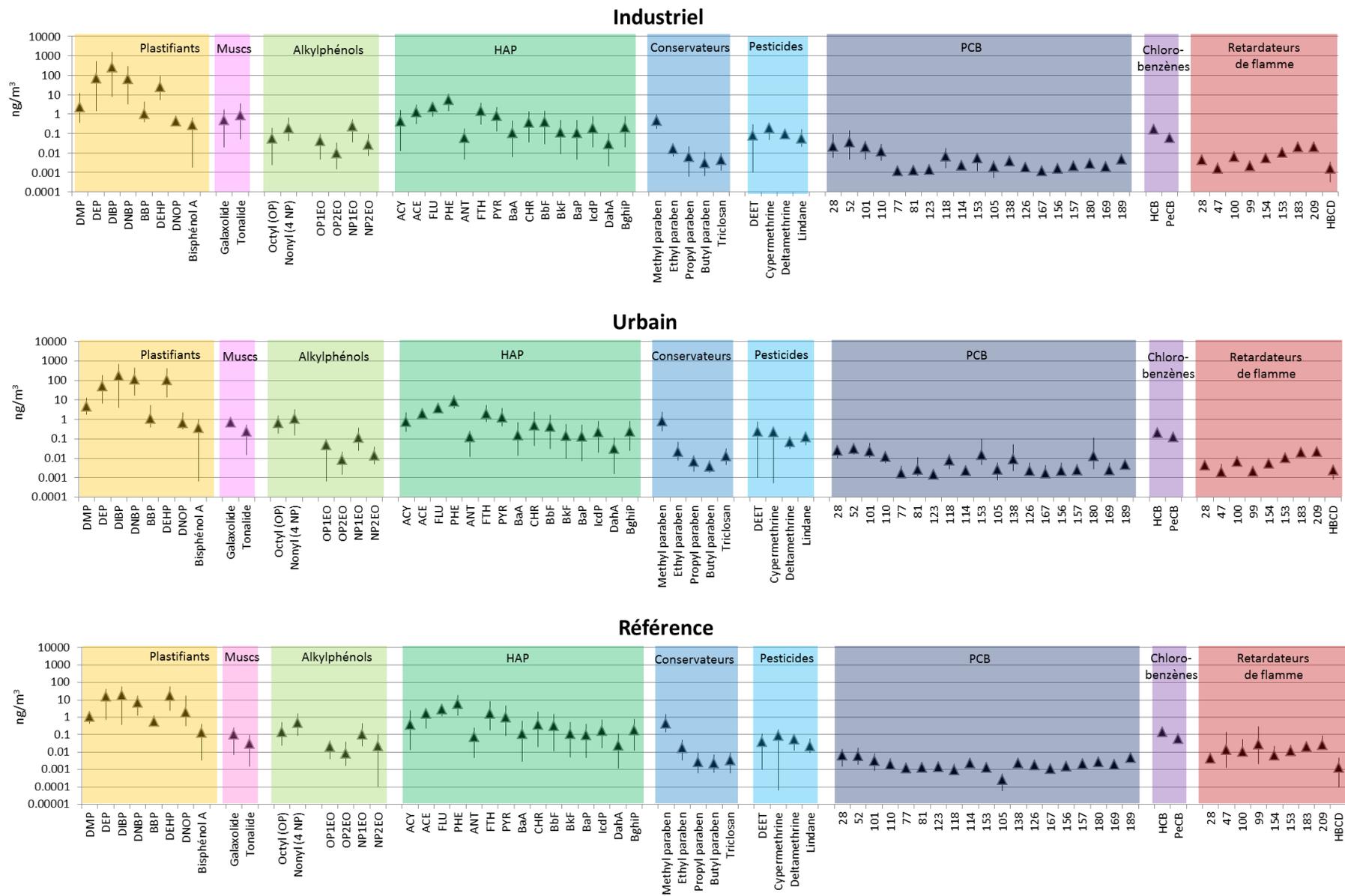


Figure 17 : Médiane des concentrations obtenues par composé individuel et par site selon les sites extérieurs

Différences significatives de contamination entre les sites

Ces premiers résultats ont permis de hiérarchiser l'importance respective des différentes familles de molécules et celle des différents composés au sein d'une même famille pour l'ensemble des sites ou par typologie. Nous avons ainsi cherché à déterminer si certains sites présentaient des différences significatives de concentrations par rapport aux autres par composés ou familles de composés. Des pistes d'explications sont présentées au regard des sources potentielles des contaminants.

Les graphiques suivants représentent des boîtes à moustaches qui permettent d'illustrer schématiquement une distribution statistique des données. Chaque boîte à moustaches indique la médiane (50%) du jeu de données (trait gras). La boîte est formée par les quartiles 25% et 75 % (pour les parties basses et hautes de la boîte) et représente l'écart interquartile. Les limites maximales ou minimales (les moustaches) indiquent les valeurs maximales ou minimales du jeu de données et correspondent au maximum à 1,5 fois l'écart interquartile. Ainsi les valeurs atypiques ou exceptionnelles ne sont pas incluses et sont représentées par des points situés en dehors de la boîte à moustache. La limite de quantification du composé ou pour les familles de composés, la plus basse valeur de la limite de quantification des composés est représentée en bas de chaque graphique par un trait pointillé rouge.

66

Seuls les graphiques présentant un intérêt pour l'exploitation sont présentés dans le rapport.

L'ensemble des boîtes à moustaches réalisées lors de l'exploitation des données sont disponibles en Annexe 4 (exploitation annuelle) et Annexe 5 (exploitation saisonnière).

99

1. Plastifiants

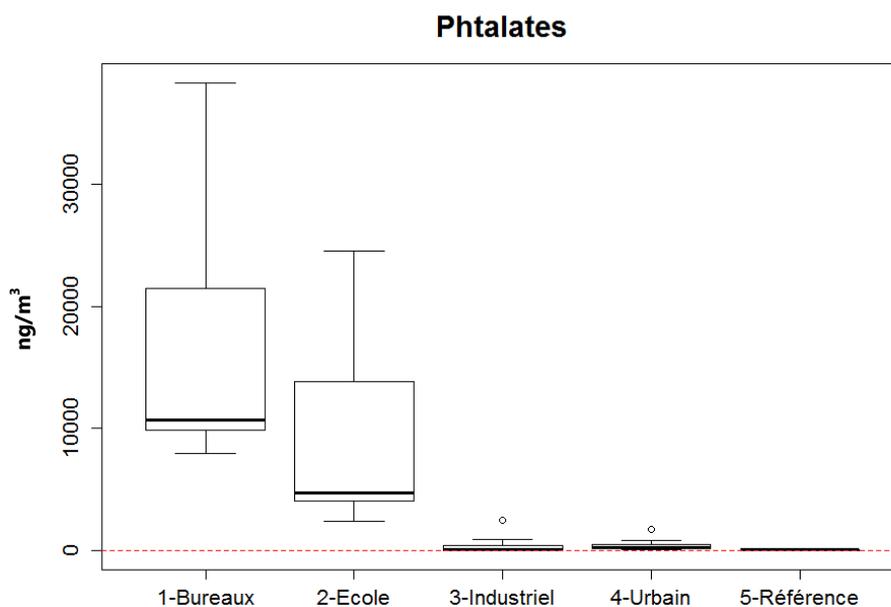


Figure 18 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en phtalates

Les **phtalates** sont présents dans de nombreux produits de consommation courante, dans des matériaux de construction, d'ameublement et de décoration intérieure.

Les cosmétiques sont le deuxième domaine d'application des phtalates où ils sont notamment incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau.

Ils sont incorporés dans les revêtements en vinyle, notamment le DEHP. Ils renforcent l'effet des adhésifs et la stabilité des pigments de peinture. Ils sont encore également présents dans certains médicaments sous forme de gélule.

Pour cette famille de contaminants, les niveaux les plus élevés sont observés en air intérieur sur les sites « Bureaux » et « Ecole » (Figure 18). Ces deux sites se distinguent nettement des 3 sites extérieurs. Au regard des sources potentielles, les niveaux sont cohérents par rapport aux activités de ces deux sites. En effet, tant la différence de nature des matériaux entre les sites (types de revêtements) que l'âge de ses occupants (emploi de cosmétiques et produits de soins corporels) peuvent notamment expliquer l'importante différence de contamination en phtalates observée. Le site de référence en milieu rural présente les plus faibles concentrations. Celles-ci montrent le niveau du bruit de fond atmosphérique en phtalates dans l'air.

De nombreuses études indiquent aujourd'hui l'omniprésence de ces molécules dans l'air intérieur. Les concentrations sont 10 fois plus élevées que celles mesurées dans la région d'Amiens en 2015 ainsi que celles obtenues lors des différentes campagnes en France (Laborie et al, 2015 ; Blanchard et al, 2014).

L'étude saisonnière montre que les niveaux les plus élevés en phtalates sont observés en hiver et en moindre mesure en été (Figure 19). Des différences significatives entre l'hiver et les autres saisons sont constatées pour tous les sites. Cette variation saisonnière est cohérente avec l'étude précédente en Picardie alors qu'en région Ile-de-France, les plus fortes concentrations sont observées uniquement en été. Cette différence est surprenante du fait que la volatilisation à température ambiante est plus importante en saison chaude qu'en saison froide. Ceci amène à faire l'hypothèse que les émissions de phtalates par processus de combustion seraient plus importantes en Hauts-de-France qu'en Ile-de-France. Une recherche de sources d'émissions industrielles ou autres serait à envisager.

La pose d'un revêtement de sol en PVC (< 2 m²) dans l'environnement du préleveur « Bureaux » (2^{ème} quinzaine de février 2017) expliquerait les teneurs fortes lors du dernier prélèvement hivernal. En effet, ce sont les composés les plus volatils qui sont davantage mesurés, tel que le DEP et le DiBP.

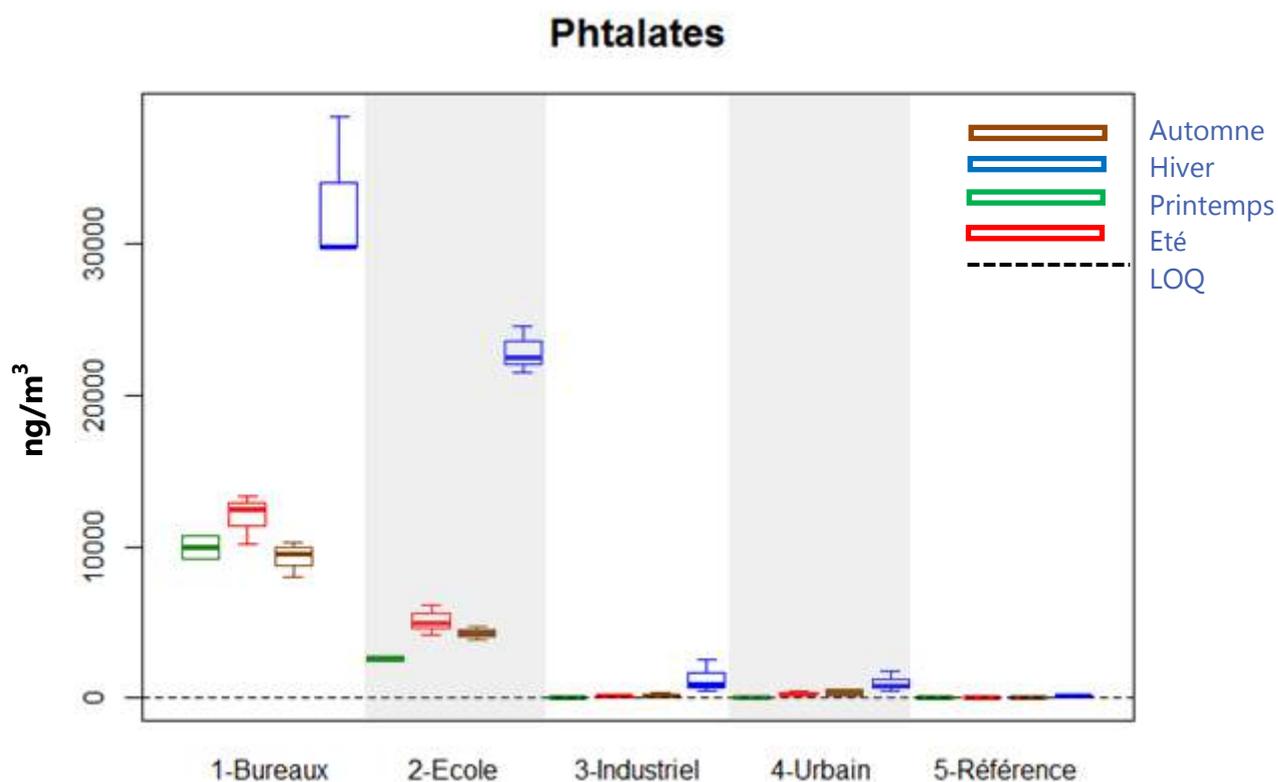


Figure 19 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en fonction de la saison en phtalates

Le **bisphénol A (BPA)** est principalement utilisé comme monomère pour la fabrication industrielle par polymérisation de matières plastiques et de résines époxydes.

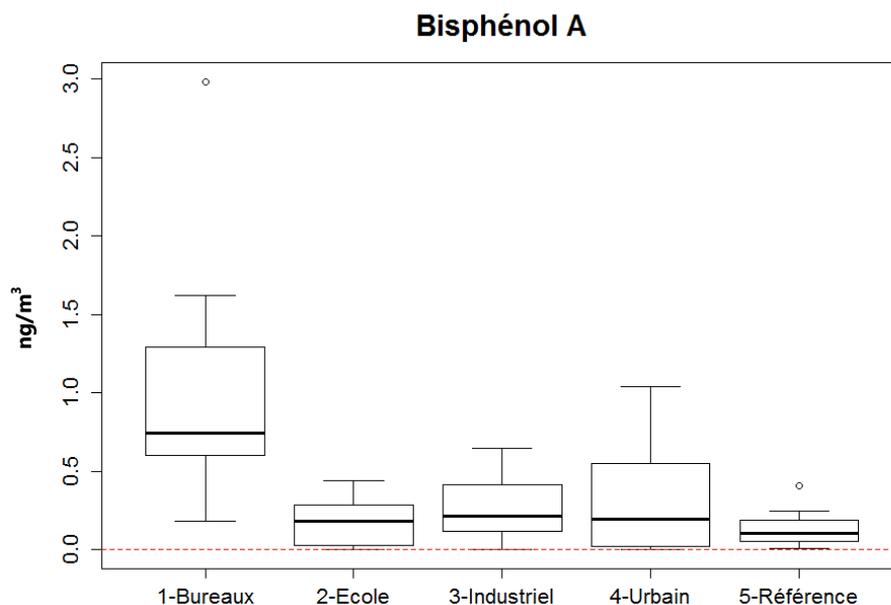


Figure 20 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en bisphénol A

D'après les résultats présentés (Figure 20), le site « Bureaux » présente les niveaux les plus élevés de tous les sites. Ces concentrations sont similaires à celles mesurées en région Bretagne dont la médiane était de $0,64 \text{ ng}/\text{m}^3$ (Blanchard et al., 2014).

A l'extérieur, ce composé est logiquement moins important à l'écart des sources potentielles. Le site « Ecole » présente une concentration équivalente aux sites extérieurs.

Les concentrations en bisphénol A sont également dans la même gamme que celles observées sur Paris (milieux intérieur et extérieur) et la forêt de Fontainebleau (Chevreuil, 2013).

Le bisphénol A est un composé très peu volatil souvent lié chimiquement avec d'autres substances (Brunelle, 2002). Cela peut expliquer le fait qu'il ne soit retrouvé qu'en faible quantité sur les différents sites de mesures en comparaison aux autres familles de contaminants.

Une variation saisonnière est observée, en particulier pour le site « Bureaux » où les concentrations sont maximales en été. Pour les sites extérieurs, les concentrations en période froide (automne/hiver) sont plus élevées qu'en période chaude (printemps/été), surtout pour les sites "Industriel" et "Urbain". L'origine de cette évolution spécifique de la présence de ce plastifiant doit probablement avoir un lien avec celle des phtalates bien qu'ils n'entrent pas dans la composition des mêmes matières plastiques.

2. Muscs synthétiques

Les muscs synthétiques étant utilisés dans divers produits de consommation (savons, parfums, détergents...), leur présence en air intérieur et leur absence à l'extérieur apparaît logique (Figure 21).

Le galaxolide© se retrouve principalement sur le site « Bureaux » alors que le tonalide© est plus concentré sur le site « Ecole ». En fonction des produits utilisés dans les locaux, les concentrations en galaxolide© et en tonalide© peuvent être très variables, mais cette étude confirme leur présence plus importante dans les milieux intérieurs par rapport à l'air extérieur. Ceci corrobore également les résultats de l'étude de 2015, néanmoins les concentrations en galaxolide© dans les départements Nord et Pas-de-Calais sont plus faibles puisque le site de la « Petite Enfance » en Picardie présentait une concentration médiane de 137 ng/m³.

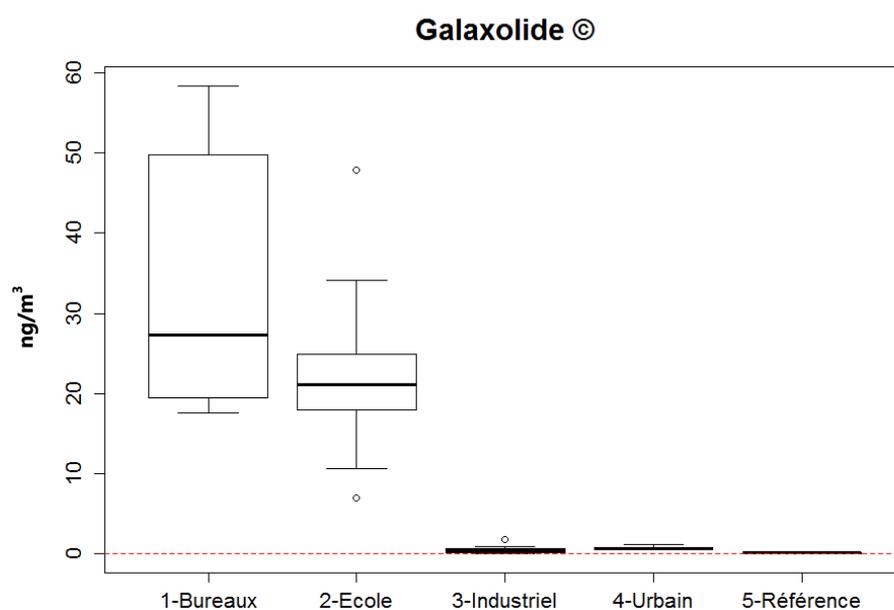


Figure 21 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en galaxolide©

Pour ces deux composés, l'étude saisonnière montre que les concentrations sont plus importantes au printemps et à l'automne pour les sites intérieurs.

Pour le **galaxolide©**, nous observons des différences saisonnières statistiquement significatives pour le site « Bureaux » (sauf entre l'été et l'hiver). Pour le site « Ecole », la période du printemps se distingue des autres saisons. Aucune variation saisonnière n'est observée pour les sites extérieurs.

Pour le **tonalide©**, les sites intérieurs présentent également des différences saisonnières. Ces différences sont statistiquement significatives pour toutes les saisons, excepté entre l'hiver et l'automne pour le site « Ecole ». Le printemps est la période où les concentrations sont les plus élevées.

Les concentrations observées en muscs dans la région sont similaires à celles de la région d'Amiens (sauf le site « Petite Enfance »), de la région parisienne et de la région Bretagne (Atmo Picardie, 2016 ; Laborie, 2016 ; Blanchard et al., 2014). Ces résultats confirment la variation des muscs selon les sites.

3. Alkylphénols

Les alkylphénols sont des tensio-actifs présents notamment dans les détergents, les plastiques et les résines. Il semble ainsi cohérent que les sites intérieurs présentent les niveaux en alkylphénols les plus élevés (Figure 22). Le site « Bureaux » montre que les concentrations sont plus faibles et moins variables que sur le site « Ecole ». Il n'y a pas de différences significatives entre les deux sites intérieurs.

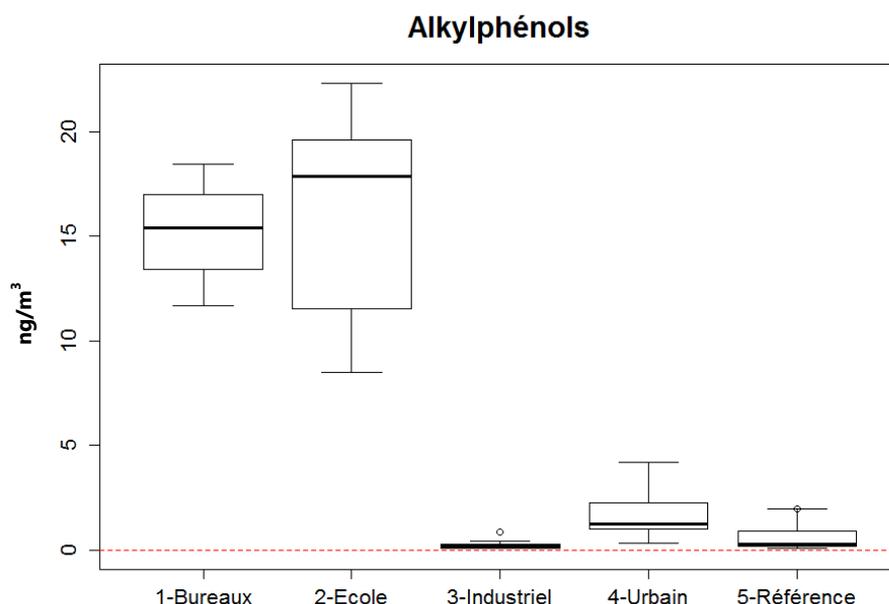


Figure 22 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en alkylphénols

En air extérieur, les sites extérieurs ne présentent pas de différence. Le site « Urbain » affiche des niveaux plus élevés en **alkylphénols** alors que le site « Industriel » présente les niveaux les plus faibles. La contamination des sites intérieurs est similaire à celle observée dans la région d'Amiens, excepté le site « Petite Enfance » et est inférieure à celles relevées sur Paris en 2013 dans des locaux similaires. Les concentrations des sites extérieurs sont dans les mêmes ordres de grandeurs (Laborie, 2015).

Le site « Ecole » se distingue par une concentrations 10 fois plus élevée en **alkylphénols éthoxylates** par rapport au site « Bureaux ». Cela peut s'expliquer par un usage plus important de détergents puisque les alkylphénols sont majoritairement utilisés sous forme de 4-nonylphénol (4-NP) dans les résines et plastiques et sous forme éthoxylés dans les détergents. Le 4-NP éthoxylé (NP1EO) représente 80% de l'utilisation des alkylphénols éthoxylés sous forme de tensio-actif dans les détergents (Cladière, 2012). Ces molécules se dégradent ensuite en alkylphénols.

Les évolutions saisonnières des concentrations en alkylphénols (Figure 23) font apparaître une augmentation entre le printemps et l'été, puis les concentrations sont stables en automne et hiver. Ces variations sont statistiquement significatives au regard des différents tests réalisés.

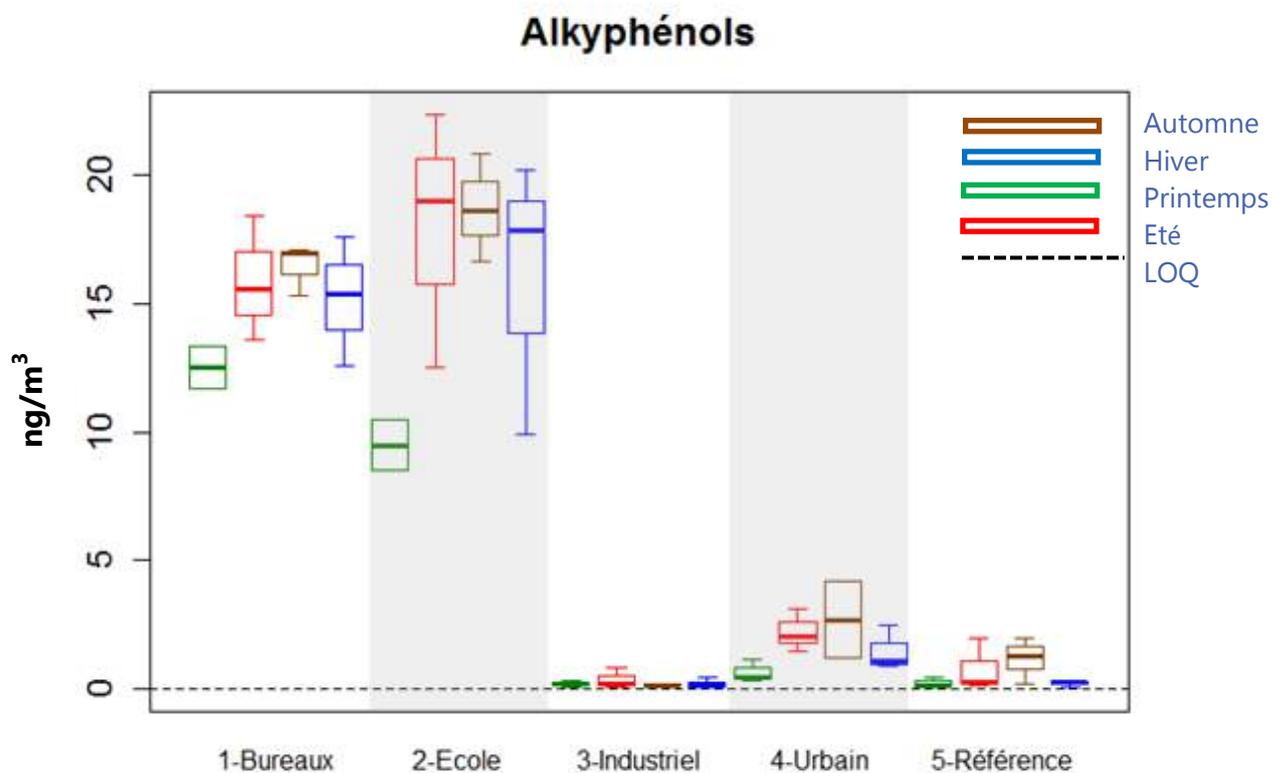


Figure 23 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en fonction de la saison en alkylphénols

Sur les sites « Bureaux » et « Ecole », les alkylphénols éthoxylés présentent une variation saisonnière. Les concentrations sont élevées en hiver puis diminuent jusqu'à l'automne. Cette variation saisonnière n'avait pas été observée lors de l'étude en 2015, ni lors des études effectuées en Ile-de-France.

4. HAP

Issus de la combustion incomplète de la matière organique, les émissions de HAP proviennent surtout des cheminées, des chaudières industrielles ou domestiques et du trafic routier (CITEPA, 2014).

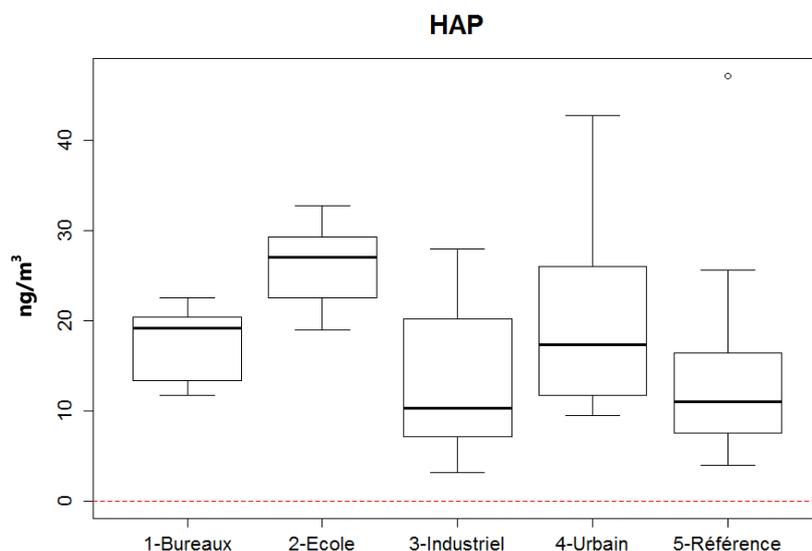


Figure 24 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en HAP

Les concentrations en **HAP** ne présentent pas des différences significatives entre les sites (Figure 24), excepté entre le site « Bureaux » et le site « Ecole ». Les concentrations médianes dans l'air intérieur sur le site « Ecole » sont les plus élevées alors que le site extérieur proche « Industriel » montre un niveau de contamination comparable au site « Référence ». La présence de revêtement bitumineux sur l'extension de l'école (une partie de la toiture) pourrait expliquer ces concentrations (Van Metre et al., 2012).

Toutes les concentrations en B(a)P sont inférieures à la valeur cible de 1ng/m³, définie par le décret 2010-1250 relatif à la qualité de l'air.

Le site « Urbain » montre les concentrations les plus élevées en air extérieur, en lien avec la proximité trafic du point de prélèvement.

L'étude saisonnière montre que les concentrations les plus élevées en HAP sont relevées en automne et en hiver. Les tests statistiques réalisés ne font pas apparaître de différences significatives entre les saisons sauf pour les sites « Bureaux » et « Urbain ».

D'après ces variations, il semblerait que les principales sources de HAP sur la zone d'étude résident dans le chauffage résidentiel et tertiaire et le trafic routier. Les données d'émissions de notre inventaire régional viennent confirmer cette hypothèse. En effet, selon l'inventaire des émissions de l'année 2012, réalisé par Atmo Hauts-de-France, selon la méthodologie définie en 2012 (Source : Atmo Inventaire_HDF_A2008_A2010_A2012_M2012_V4), les émissions de benzo(a)pyrène (B(a)P) sont réparties de la façon suivante selon les secteurs d'activités :

	Résidentiel- tertiaire	Transports	Agriculture	Industries, déchets, énergie et construction
En Hauts-de-France	70%	19%	6%	5%
Sur le territoire de la Métropole Européenne de Lille (MEL)	68%	25%	2%	5%
Sur le territoire de Valenciennes Métropole (CAVM)	71%	21%	3%	5%

Les niveaux de concentrations en HAP sont similaires à ceux de la région d'Amiens et plus faibles qu'en région parisienne (Atmo Picardie, 2016 ; Teil et al, 2016 ; Laborie, 2015).

5. Pesticides

Le **DEET** est un produit chimique utilisé comme répulsif contre les insectes (présenté selon les produits comme efficace contre moustiques, puces, tiques, mouche piquante des étables et aoûtats).

Ce composé se retrouve en plus forte concentration en air intérieur et notamment sur le site « Bureaux ». Les concentrations sont similaires à celles observées sur la région d'Amiens excepté pour le site « Petite Enfance » qui présentait des concentrations 6 fois plus élevées que sur le site « Ecole ».

Le DEET fait apparaître des concentrations maximales au printemps (Figure 25). Des différences significatives entre les saisons sont observées pour les sites « Bureaux » et « Ecole ». L'augmentation des niveaux de ce composé pour les sites intérieurs est corrélée avec l'usage saisonnier des produits répulsifs vis-à-vis des insectes.

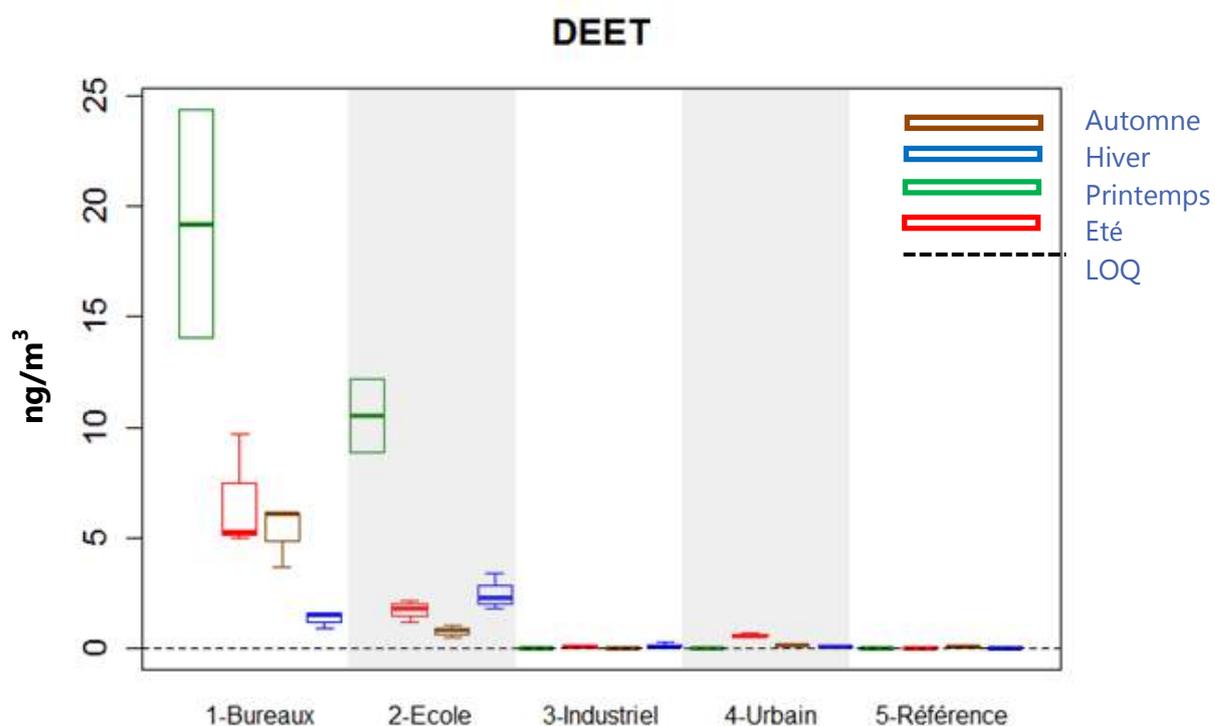


Figure 25 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en fonction de la saison en DEET

La **cyperméthrine** et la **deltaméthrine** (famille des pyréthrinoïdes) sont des insecticides utilisés dans les produits de traitement des bois de construction et surtout dans les préparations insecticides en agriculture, comme en usage domestique.

Ces deux substances se retrouvent aussi bien à l'intérieur qu'à l'extérieur à des niveaux équivalents et ne présentent pas de variations saisonnières marquées.

Ces concentrations sont plus faibles que celles de la région d'Amiens et de la région parisienne (Atmo Picardie, 2016 ; Laborie, 2015).

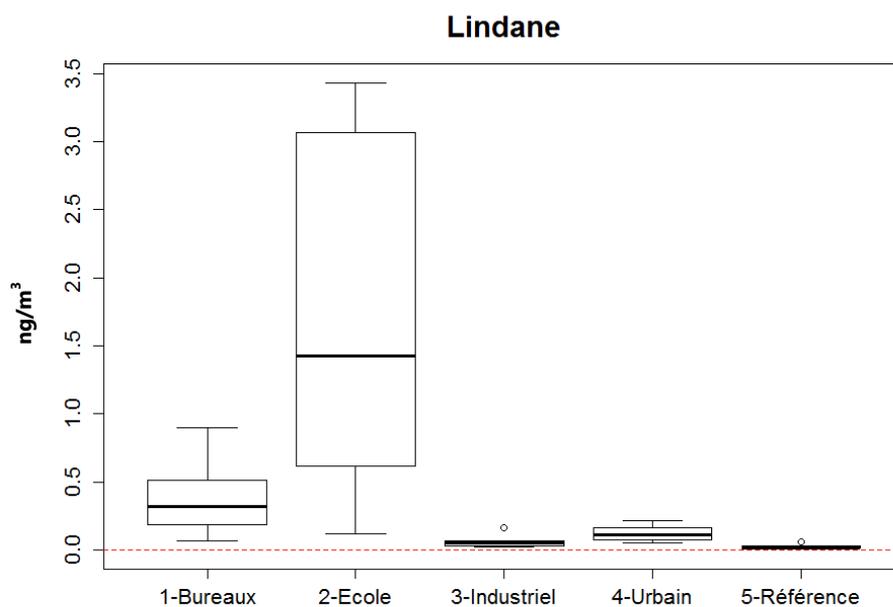


Figure 26 : Distribution statistique des concentrations (ng/m³) en lindane

Le **lindane** a été autorisé en agriculture jusqu'en 1998 et plus tardivement dans les produits pharmaceutiques pour le traitement de la gale et l'élimination des poux.

Les niveaux observés montrent une contamination plus élevée en air intérieur par rapport aux sites extérieurs.

Le site « Ecole » se distingue avec des concentrations plus élevées (Figure 26) qui pourraient s'expliquer par un traitement des bois de charpentes (charpente en bois et métal, mais absence de données sur les traitements ayant pu être réalisés). Celles du site « Bureaux » sont inférieures à celles observées en région Bretagne (Blanchard et al., 2014).

Le niveau des sites extérieurs correspond au bruit de fond environnemental lié aux utilisations passées de ces molécules.

Une variation saisonnière est observée avec des concentrations plus élevées en hiver et au printemps, en relation avec la présence de chauffage.

6. Conservateurs

Pour les **4 parabènes** étudiés, les sites intérieurs présentent logiquement les niveaux les plus élevés (Figure 27). Les parabènes sont en effets très utilisés dans les produits de la vie quotidienne comme antifongiques et antimicrobiens dans les cosmétiques et l'alimentaire.

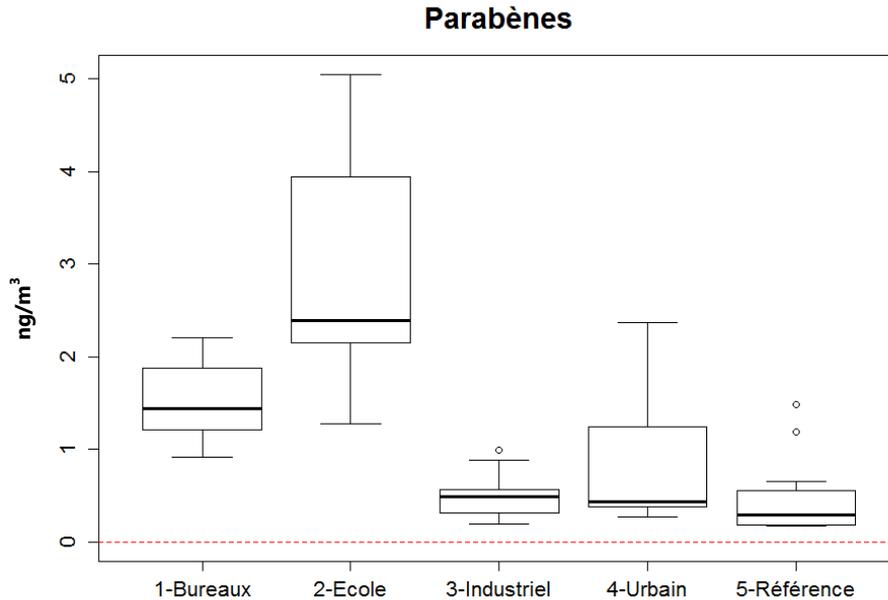


Figure 27 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en parabènes

Le site « Ecole » affiche les niveaux les plus élevés, mais il n'y pas de différences statistiques entre les sites. Cette teneur s'explique par les usages du bâtiment qui comprend aussi une garderie. De plus, les concentrations sur les deux sites intérieurs sont comparables à d'autres sites intérieurs (hors « Petite Enfance ») en Picardie et en Ile-de France (Atmo Picardie, 2016 ; Laborie, 2015).

L'étude saisonnière montre que les niveaux en parabènes en air intérieur sont maximaux au printemps et l'été puis diminuent jusqu'à l'hiver. Les sites extérieurs présentent une évolution inverse avec des concentrations maximales en hiver. Aucune hypothèse, ne nous permet d'expliquer ces évolutions opposées.

Le **triclosan** se trouve à l'origine dans des savons, des déodorants, des dentifrices ou encore dans les solutions hydro-alcooliques.

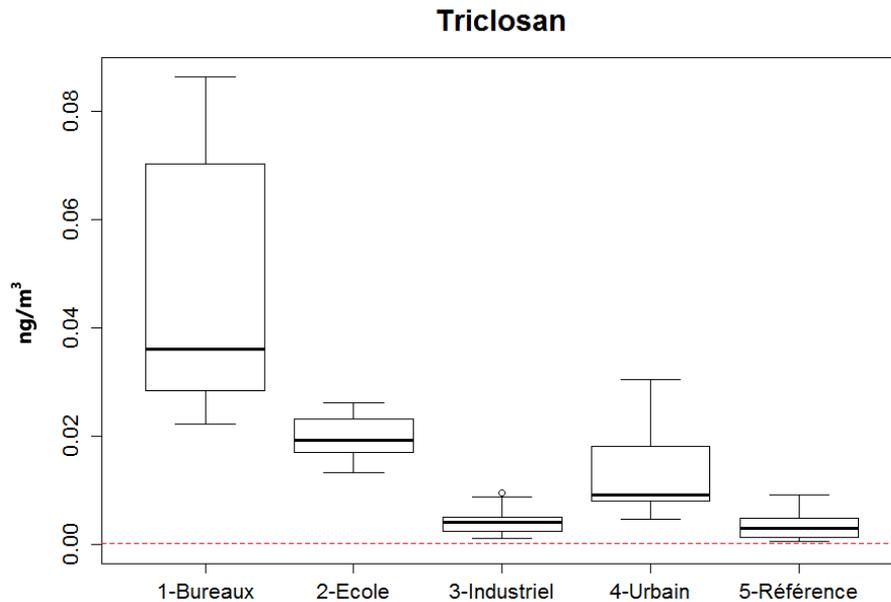


Figure 28 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en triclosan

De plus, de nombreux produits de consommation courante sont vendus pré-imprégnés de triclosan : ustensiles de cuisine, jouets, literie, sacs poubelle, chaussettes anti-odeurs ou éponges traitées pour résister à certains germes (bactériens et fongiques), etc.

Ce composé diminue la contamination bactérienne sur les mains et les produits traités, mais augmente à terme le risque de développement de bactéries résistantes, telles que les salmonelles (Carey et McNamara, 2015).

On retrouve donc logiquement le triclosan en plus forte concentration en air intérieur et notamment sur le site « Bureaux » (Figure 28), mais ses niveaux restent similaires à ceux observés dans la région d'Amiens pour des sites équivalents (Atmo Picardie, 2016)

Concernant les variations saisonnières, les concentrations en triclosan sont les plus élevées au printemps et en hiver. Néanmoins la variation saisonnière n'est pas significative sur les différents sites pour ce composé.

Ces mesures confirment la présence de parabènes et de triclosan dans l'air ambiant. La gamme de concentrations est du même ordre de grandeur que celles obtenues en région parisienne (Moreau-Guigon et al, 2016 ; Laborie, 2015).

7. PCB, HCB et PeCB

Les **PCB** ont été massivement utilisés des années 1930 aux années 1980 principalement comme fluide diélectrique de transformateur et fluide caloporteur. Bien qu'ils aient été partiellement interdits en usage dispersif en 1976, puis de tout nouvel usage en 1987 (les équipements industriels en bon état pouvant fonctionner jusqu'à leur fin de vie), ces composés sont très stables et persistent dans l'environnement.

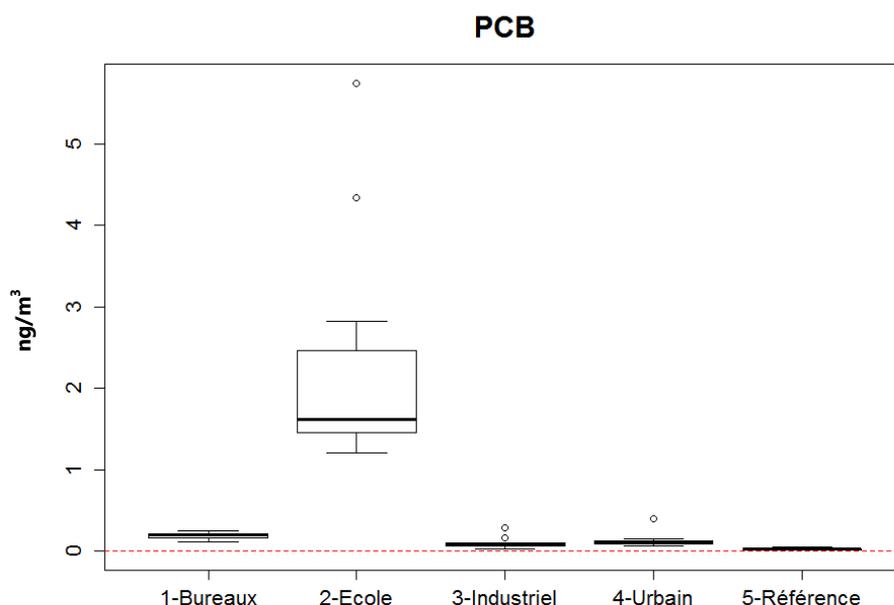


Figure 29 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en PCB

Le site « Ecole » (construction du bâtiment à la fin des années 1950) se démarque par rapport aux autres sites, il présente en effet la médiane la plus élevée en PCB (Figure 29). Les niveaux de concentrations des autres sites sont similaires à ceux de la région parisienne et de la région Bretagne. Lors de l'étude de 2015, le site « Enseignement » présentait également des concentrations comparables à celles du site « Ecole ». Les bâtiments de même typologie et construits au début des années 70, montrent des contaminations similaires en PCB.

L'air de ces bâtiments d'enseignement reste contaminé par la poursuite des émissions à partir des bâtiments (anciens joints et revêtements d'étanchéité des portes et fenêtres) des sols ou des lieux contaminés (anciens postes de transformateurs contenant des PCB). Dans le cas du site « Ecole », une partie des menuiseries est d'origine et d'autres ont été remplacées.

L'étude saisonnière montre que les niveaux les plus élevés en PCB sont relevés au cours de l'été. Ceci confirme la volatilisation à partir d'ancienne(s) zone(s) contaminée(s), celle-ci augmentant lors que les températures augmentent.

La contamination des autres sites correspond au bruit de fond environnemental.

La présence d'**HCB** est principalement issue d'anciens usages agricoles interdits en 1972. Sa présence actuelle dans l'air extérieur serait principalement due à la poursuite des émissions passives à partir des sols agricoles anciennement contaminés (INERIS, 2005). Cependant, il est ici essentiellement présent sur le site « Ecole » avec la médiane la plus élevée, comme cela avait été observé sur le site « Enseignement ». Ce résultat peut être rapproché de celui des PCB puisque l'HCB pouvait leur être associé.

La faible contamination du site extérieur « Industriel » indique que la contamination du site « Ecole » en HCB est propre au bâtiment et non dans l'environnement proche de l'école.

La comparaison des sites intérieurs et extérieurs ne montre pas de différence importante entre les médianes des différents sites.

L'étude saisonnière fait apparaître que les concentrations les plus élevées en HCB sont relevées en automne et en été sur les différents sites. Cependant, cette variation saisonnière est significative uniquement pour les sites intérieurs entre l'automne et l'hiver.

Le **PeCB** peut avoir des origines urbaines et industrielles multiples. Ce composé est issu de la dégradation de l'HCB mais il est surtout un produit intermédiaire de synthèse chimique pouvant être lié à l'industrie chimique ou à l'incinération de déchets organiques en présence de chlore.

Les niveaux en PeCB sont plus élevés sur les sites extérieurs que les sites intérieurs contrairement aux autres molécules (Figure 30). Ces différences ne sont toutefois pas confirmées statistiquement excepté pour le site « Bureaux ». Les concentrations restent inférieures à celles mesurées sur la région d'Amiens, celles-ci étant comparables au site « Urbain ».

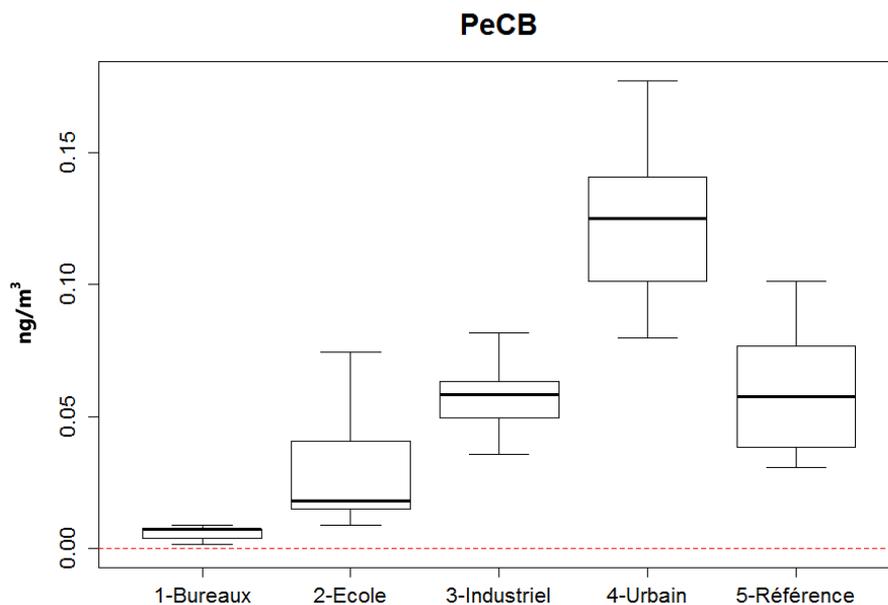


Figure 30 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en PeCB

Une différence saisonnière est visible pour les sites extérieurs. Les concentrations sont maximales en automne et en hiver. Cela pourrait être expliqué par les travaux agricoles, cette période correspond en particulier aux travaux de labourage. Le labour retourne le sol et permet de mettre en contact avec l'atmosphère les molécules piégées dans le sol à 20-30 cm de profondeur, par volatilisation.

8. Retardateurs de flamme

Les **retardateurs de flamme bromés (RFB)** sont des mélanges de produits chimiques produits par l'homme, qui sont ajoutés à une grande variété de produits, notamment pour une utilisation industrielle, pour les rendre moins inflammables. Ils sont utilisés couramment dans les plastiques, les textiles et les équipements électriques/électroniques.

Il existe cinq catégories principales de RFB, dont :

Les PBDE (polybromodiphényléthers) – plastiques, textiles, moulages électroniques, circuits.

L'HBCD (hexabromocyclododécane) – isolation thermique dans l'industrie du bâtiment.

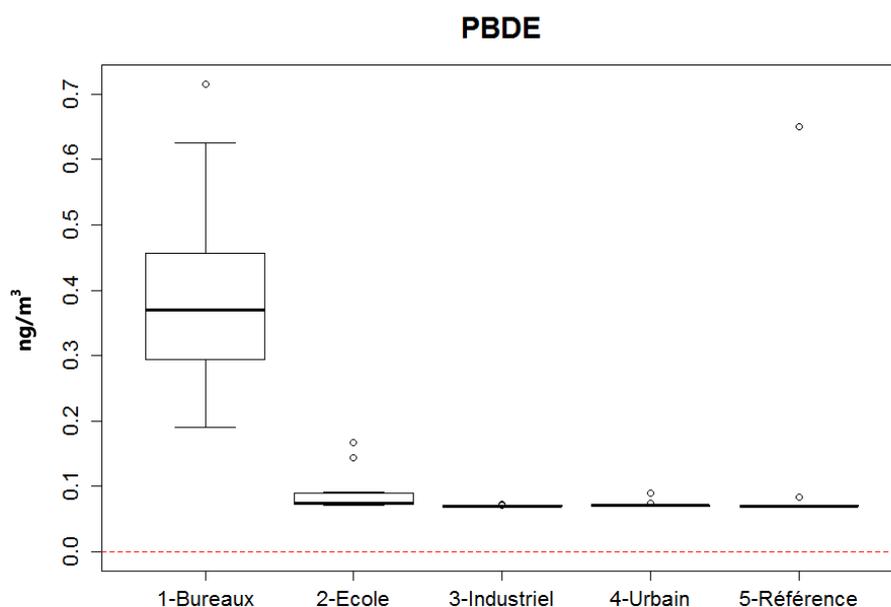


Figure 31 : Distribution statistique des concentrations (ng/m^3) en PBDE

Les concentrations en PBDE des sites intérieurs sont plus élevées que celles des sites extérieurs, mais elles sont inférieures à celles mesurées en Picardie et en Ile de France. Le site « Bureaux » présente la plus forte contamination. Celle-ci s'explique par le nombre plus important d'équipements électroniques dont les ordinateurs, qui peuvent contenir ces composés (DELL, 2015 ; HP, 2015) (Figure 31). Le niveau de pollution apparaît homogène entre les différents sites et du même ordre de grandeur que les études réalisées en Ile-de-France.

L'HBCD, substitut des PBDE dans les tissus de mobilier et revêtements intérieurs, présente une contamination homogène sur tous les sites.

Pour les retardateurs de flamme, l'étude saisonnière ne montre pas de tendance particulière entre les différentes saisons.

Zoom sur l'exposition aux perturbateurs endocriniens dans l'air (comparaison Ile-de-France / Hauts-de-France)

Nous avons souhaité comparer les niveaux de ces composés dans l'air des 2 régions limitrophes Ile-de-France et Hauts-de-France, pour lesquelles des données sont disponibles.

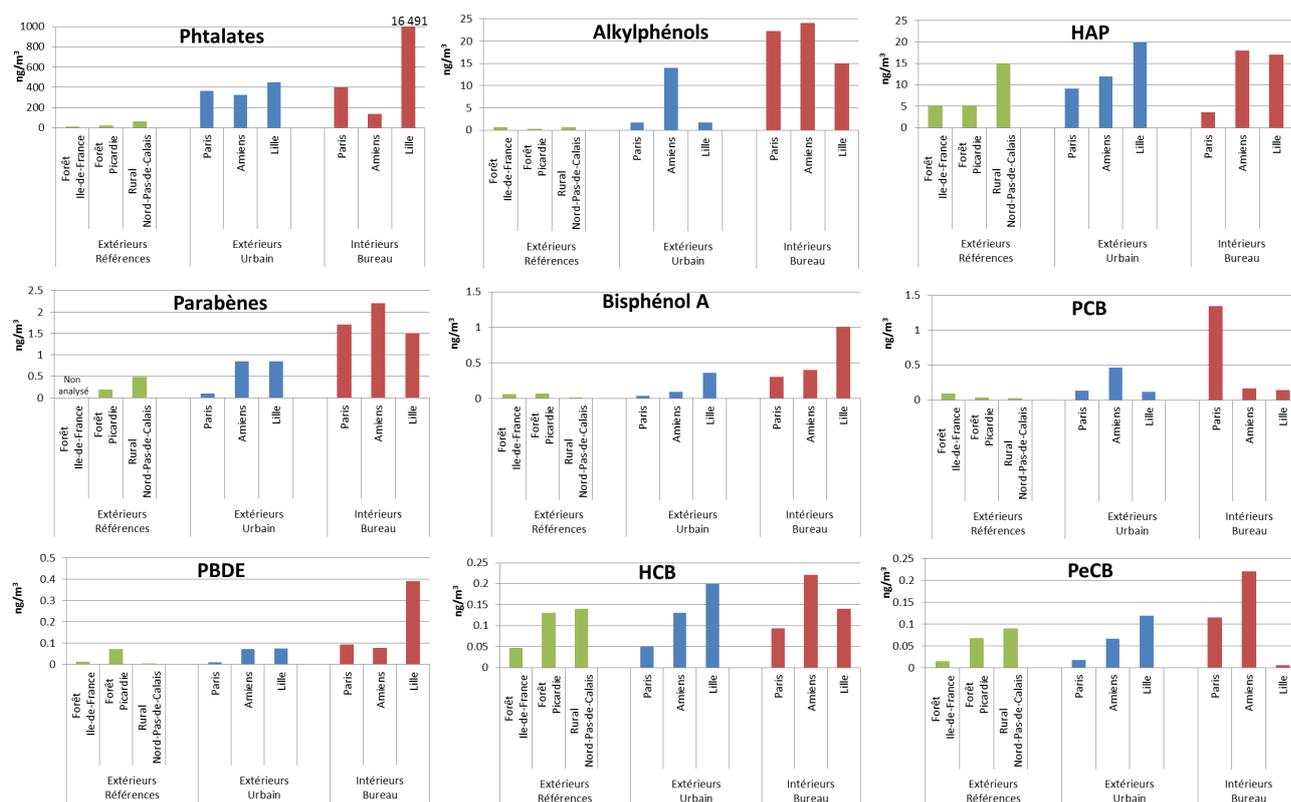


Figure 32 : Comparaison des études sur Paris, Amiens et Lille par famille et par typologie de sites

La comparaison des études (Figure 32) est disponible en Annexe 7.

Dans **l'air extérieur**, pour les 3 études (Ile-de-France, Amiens et Lille), les stations de références sont les sites les moins exposés aux perturbateurs endocriniens. Le site rural du Pas-de-Calais (cette étude) se distingue par une concentration légèrement plus élevée en PeCB pouvant provenir de la dégradation de l'HCB. Les concentrations plus importantes en phtalates et HAP peuvent s'expliquer par les activités agricoles (épandages de pesticides et circulation d'engins agricoles).

Pour les sites extérieurs urbains, Paris et Amiens se situent sur des stations de suivi de fond, alors que Lille est une station de suivi trafic où la concentration en HAP est donc logiquement plus élevée. La contamination en alkylphénols dans la région d'Amiens peut être mise en relation avec les activités industrielles avoisinantes.

Les concentrations en phtalates augmentent entre les stations de référence et celles en milieu urbain. En revanche, les faibles concentrations en HCB, PeCB, et PBDE varient peu entre les sites indiquant le niveau du bruit de fond environnemental.

Dans **l'air intérieur**, les sites Bureaux montrent les plus fortes concentrations sur les 3 régions, l'exposition intérieure aux perturbateurs endocriniens étant également très dépendante des activités liées au bâtiment, ainsi qu'à son usage (mobilier et équipements électroniques présents dans les locaux « Bureaux »). Les concentrations en muscs sont équivalentes pour les 3 régions.

Conclusion et perspectives

Cette étude qui s'est déroulée du 9 mai 2016 au 3 mars 2017 et a été réalisée sur 5 sites de mesure situés dans des milieux extérieurs et intérieurs dans le Nord et le Pas-de-Calais :

- 3 sites de mesures en air extérieur : un site urbain, représentatif de la contamination trafic situé au centre de Lille, un site à l'extérieur d'une école en proximité d'industries et un site de mesures de référence, en zone agricole à Campagne-lès-Boullonnais ;
- 2 sites de mesures en air intérieur : une école localisée en proximité industrielle et un bâtiment de bureaux en hyper-centre de Lille.

72 molécules ont été recherchées.

L'exploitation conjointe des résultats réalisée avec le laboratoire EPHE de l'UMR METIS (UPMC/CNRS/EPHE) de Paris a permis de développer l'état des connaissances de la contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens à l'échelle régionale des Hauts-de-France.

Il est important de rappeler que l'échantillon traité lors de cette étude est restreint (5 sites de typologies différentes), ne permettant pas une extrapolation des résultats des tests statistiques obtenus.

La hiérarchisation de ces contaminants dans l'air intérieur montre que les phtalates demeurent dans l'ex-région Nord – Pas-de-Calais, comme dans celle d'Amiens, les substances les plus abondantes. Dans cette étude, elles sont suivies des muscs synthétiques, des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et des alkylphénols.

En air extérieur, les phtalates sont également les composés majoritaires suivis des HAP.

Cette hiérarchisation des composés majoritaires (phtalates et HAP) est également similaire à celle de la première étude dans la région d'Amiens et à celle de l'étude réalisée en Ile-de-France en 2013-2014 (Moreau-Guigon et al. 2016 ; Teil et al., 2016 ; Chevreuil et Moreau-Guigon, 2015).

Les niveaux de contamination en air intérieur et en air extérieur font apparaître des différences importantes pour certains composés avec des niveaux parfois 90 fois supérieurs à l'intérieur des bâtiments.

Toutes les concentrations en B(a)P sont inférieures à la valeur cible de 1 ng/m^3 , définie par le décret 2010-1250 relatif à la qualité de l'air.

Pour des raisons analytiques, les concentrations en TBBPA et en naphthalène n'ont pas été validées et ne sont pas présentées.

L'étude des résultats des différents composés par site et leur comparaison permet de mettre en avant des différences importantes suivant les molécules d'une même famille entre les sites intérieurs, entre les sites extérieurs et entre les sites intérieurs et extérieurs les plus proches.

Ces différences sont liées aux activités intérieures et extérieures, aux usages des occupants (par exemple présence plus importante de muscs dans l'école et les bureaux), aux équipements pour les sites intérieurs (plastifiants, retardateurs de flamme) et à l'environnement des sites de mesures pour les sites extérieurs (proximité des sources industrielles ou activités anciennes).

Les résultats de l'étude montrent qu'il existe des différences significatives de concentrations (tests statistiques) entre les sites de mesures et par molécule ou famille de molécule. Il apparaît que certaines d'entre elles sont caractéristiques d'un site ou d'un type d'environnement particulier (niveaux plus élevés en alkylphénols éthoxylates et en parabènes sur le site « Ecole » liés à la présence de sources potentielles) ou d'un usage (présence de DEET utilisé comme répulsif contre les insectes sur le site « Bureaux »).

Certains composés présentent des niveaux homogènes entre les différents sites. Ce constat résulte d'un bruit de fond environnemental (deltaméthrine, cyperméthrine, HBCD).

La présence d'autres composés comme les PCB, HCB et lindane à l'intérieur et à l'extérieur seraient davantage liés à des activités passées (sites réhabilités, anciennes activités industrielles).

L'étude saisonnière fait apparaître trois principaux résultats :

- Les concentrations de certains composés (parabènes et PCB) sont corrélées avec l'augmentation des températures ;
- Les concentrations en DEET sont corrélées avec des habitudes domestiques dont l'usage saisonnier des produits répulsifs vis-à-vis des insectes (printemps et automne) ;
- Les concentrations en HAP, plus élevées en automne et en hiver, seraient liées aux principales sources probables sur la zone d'étude qui résident dans le chauffage résidentiel et tertiaire et le trafic routier.

Les recommandations qui pourraient être faites afin de limiter les niveaux de polluants à l'intérieur des bâtiments sont les suivantes :

- Entretien et vérifier régulièrement les systèmes de ventilation,
- Aérer régulièrement les pièces,
- Préférer des matériaux et du mobilier en bois naturel non traité et peu émissifs,
- Stocker les produits d'entretien et de bricolage dans un local ventilé et dans l'idéal non attenant au bâtiment,
- Limiter l'usage de produits chimiques (pesticides, COV ou autre) à l'intérieur des locaux,
- Aérer les locaux pendant ou après la réalisation d'activités manuelles (site « Ecole ») et pendant et après les activités de nettoyage d'un bâtiment.

Ces critères ne sont pas spécifiques à cette étude, ces derniers étant pour la plupart déjà identifiés dans la littérature (outil écol'air, 2011).

En perspective, il serait utile de rechercher les principales sources d'émissions ponctuelles et/ou saisonnières de composés majoritaires.

Pour l'air extérieur, d'autres typologies de sites pourraient être investiguées, de même que des sites en proximité d'émetteurs spécifiques. Les données extérieures pourraient être croisées également au regard des épisodes de pollution atmosphérique, sur des pas de temps de prélèvements plus restreints. L'ensemble de ces éléments pourrait permettre à terme d'affiner notre inventaire régional des émissions (meilleure connaissance des sources et de leurs quantités).

S'agissant de l'air intérieur, des investigations pourraient être menées spécifiquement sur les usages, dans des environnements domestiques (chez des particuliers). Des questionnaires d'occupation des locaux pourraient appuyer cette démarche en air intérieur, et un inventaire des produits utilisés pourrait être réalisé en parallèle.

Ces substances représentent en effet un enjeu sanitaire primordial, pour lequel le bisphénol A vient d'être reconnu perturbateur endocrinien officiel le 16 juin 2017 par l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA), à la demande de la France. En février 2017, 4 phtalates (DEHP, DiBP, DBP et BBP) étaient les premières molécules à être reconnues officiellement perturbatrices endocriniennes dans le cadre du règlement REACH.

Bibliographie

ADEME (2011), Écol'air : un établissement qui respire, c'est bon pour l'avenir !, Les outils pour une bonne gestion de la qualité de l'air dans les écoles.

atmo Nord – Pas-de-Calais (2013), Evaluation des pesticides dans les exploitations agricoles, N°01/2013/Pdes, 51p.

Atmo Picardie (2016), Etude des perturbateurs endocriniens dans l'air en Picardie, n°FVEN001/008/2015/R, 91 p.

Blanchard O, Teil MJ, Dargnat C, et al. (2013) Assesment of adult human exposure to phtalates esters in the urban centre of Paris (France). Bull Environ Contam Toxicol; 90:91–6.

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

Brunelle D.J. (2002), Polycarbonates, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, John Wiley & Sons, Inc, 33p.

Carey, D.E., McNamara, P.J., (2015). The impact of triclosan on the spread of antibiotic resistance in the environment. Frontiers in Microbiology 5. doi:10.3389/fmicb.2014.00780

Chevreuil M. et Moreau-Guigon E. (2015). Emissions de polluants organiques persistants à partir du milieu urbain et des activités de traitements des déchets : impact sur la qualité de l'air au voisinage des sources. Rapport de recherche ADEME-CORTEA, 112 p.

Chevreuil, M. (2013) Contamination de l'air ambiant par les perturbateurs endocriniens en Ile-de-France et caractérisation d'effets toxiques associés. Programme PNRPE, Rapport final, 133p.

CITEPA. (2014) Inventaire des émissions de polluants atmosphériques et de gaz à effet de serre en France - Format SECTEN, 333p.

Cladière M. (2012), Sources, transfert et devenir des alkylphénols et du bisphénol A dans le bassin amont de la Seine, cas de l'Île-de-France, Thèse de doctorat, Paris-Est, Ecole doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement, 254p.

Colloque Perturbateurs endocriniens et Biodiversité. Organisé par le Réseau Environnement et Santé et WWF, Paris, 28 avril 2011. www.wwf.fr/..presentation-du-colloque-perturbateursendocriniens.

DELL, (2015). Materials Restricted for Use - ENV0424. URL http://www.dell.com/downloads/global/corporate/environ/restricted_materials_guid.pdf (accessed 2.8.16).

Directive n°2000/60/CE du Parlement Européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. Journal Officiel des Communautés Européennes 2000, 72 p.

HP, (2015) General Specification for the Environment (GSE). URL <http://h20195.www2.hp.com/V2/GetDocument.aspx?docname=c04932490> (accessed 2.8.16).

INERIS. (2005) Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Hexachlorobenzène.

INSERM. (2010) Bisphénol A, effets sur la reproduction. Instituts thématiques Inserm, rapport préliminaire expertise collective; 90 p.

Laborie S. (2015) Exposition Humaine aux perturbateurs endocriniens par inhalation, Thèse de doctorat, Ecole Pratique des Hautes Etude, 292p.

Matson U. (2005) Indoor and outdoor concentration of ultrafine particles in some Scandinavia rural and urban areas. *Sci Total Environ*;343:169–76.

Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Gaspéri, J., Blanchard, M., Teil, M.-J., Mandin, C., Chevreuil, M. (2016). Seasonal fate and gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment* 147, 423–433.

Pascal L., Pascal M., Grange D. et Lefranc A. (2013), Numéro thématique—Épidémiologie et pollution atmosphérique urbaine: l'observation au service de l'action, *Bulletin épidémiologique hebdomadaire*, 8 janvier 2013, pp. 1-20.

R Core Team (2015). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

RSMEH (2010) Amélioration de la prédiction des risques concernant l'ingestion des métaux provenant du sol. Réseau canadien des centres de toxicologie, fiche scientifique; no 5, 2 p.

Rudel RA, Dodson RE, Perovich LJ, et al. (2010) Semivolatile endocrine disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two northern California communities. *Environ Sci Technol* 44(17):6583–90.

Rudel RA, Perovich LJ. (2009) Endocrine-disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos Environ*;43:170–281.

Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D., 2003. *Environmental Organic Chemistry*, second edition. Wiley-Interscience.

Teil, M.-J., Moreau-Guigon, E., Blanchard, M., Alliot, F., Gasperi, J., Cladière, M., Mandin, C., Moukhtar, S., Chevreuil, M. (2016). Endocrine disrupting compounds in gaseous and particulate outdoor air phases according to environmental factors. *Chemosphere* 146, 94–104.

Thurén A, Larsson P. (1990) Phthalate esters in the Swedish atmosphere. *Environ Sci Technol* ;24:554–9.

Van Metre, P.C., Majewski, M.S., Mahler, B.J., Foreman, W.T., Braun, C.L., Wilson, J.T., Burbank, T.L., (2012). Volatilization of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal-tar-sealed pavement. *Chemosphere* 88, 1–7.

Yang, H.-H. and Chen, C.-M. (2004) Emission inventory and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere at a suburban area in Taiwan. *Chemosphere*, 56, 879–887.

Annexes

ANNEXE 1 : Protocoles analytiques

Cette annexe présente l'ensemble du protocole analytique : la préparation des supports et de l'extraction à l'analyse. Il a été développé dans le cadre de la thèse de Stéphanie Laborie (2015). Les paramètres de spectrométrie pour chaque composé sont détaillés dans cette thèse.

Protocole de purification de la résine XAD-2

La purification de la résine XAD-2 est réalisée par un système d'extraction accélérée par solvant (ASE : Accelerated Solvent Extraction). La résine est déposée dans des cellules en acier inoxydable de 100 mL avec un filtre en cellulose. Trois séquences de lavage sont effectuées successivement avec les paramètres suivants :

N° de lavage	1	2	3
Solvant	MeOH	Acétone	Hexane/DCM 50/50 (v/v)
Température four	100 °C	100 °C	100 °C
Durée cycle statique	5 min	5 min	5 min
Nombre de cycles statiques	5	5	3
Volume de rinçage	100 %	100 %	100 %
Temps de purge	120 s	120 s	120 s

Paramètres d'extraction ASE des composés étudiés à partir des matrices adsorbantes

Les composés sont extraits de la résine XAD-2 et du filtre en fibre de quartz (QMA : Quartz Microfiber_A) respectivement dans des cellules de 34 mL et de 5 mL. Le bas de la cellule contient un filtre en fibre de verre, car des tests de blancs ont montré une contamination en nonylphénol lors de l'utilisation d'un filtre en cellulose.

Les paramètres de l'extraction par l'ASE 350 (Thermo-Fischer, Villebon-sur-Yvette) sont les suivants :

Solvant	DCM/MeOH 2/1 (v/v)
Température four	100 °C
Durée cycle statique	5 min
Nombre de cycles statiques	3
Volume de rinçage	100 %
Temps de purge	120 s

Entre chaque étape d'extraction, une étape de rinçage a été ajoutée : trois cycles de 5 mL de DCM/MeOH 2/1 (v/v).

Conditions analytiques en LC/MS/MS

Les paramètres suivants sont communs à toutes les analyses en LC/MS/MS :

Type d'analyse	Appareillage	Injecteur	Colonne	Débit phase mobile
LC/MS/MS ESI	Agilent LC Serie (SL serie 1200) triple quad (G6410 BA)	Standard : 10 µL	Zorbax Eclipse XDB-C18 (4,6 X 50 mm ; 1,8 µm ; Agilent, Massy, France). Chauffée à 50°C.	0,5 mL.min ⁻¹

Pour chaque analyse, le gradient de phase mobile est identique. Il est présenté dans le tableau suivant. Cependant, pour l'analyse du BPA, des Alkylphénols et des APEO, 5 mMol de NH₄OH ont été ajoutés à chaque solvant composant la phase mobile.

Temps (min)	MeOH (%)	Eau (%)
0	40	60
10	100	0
14	40	60
17	40	60

Conditions analytiques en GC/MS

Pour les muscs synthétiques, les caractéristiques chromatographiques sont les suivantes :

Type d'analyse	GC/MS EI
Appareillage	Agilent GC (7890)-MS (5975)
Injecteur	Splitless
Température injecteur	290°C
Volume injecté	1 µL
Colonne	ZB-5MS (30 m, 250-µm ID, 0.25-µm épaisseur de film (Phenomenex, France) avec une pré-colonne de silice désactivée (1 m ; 0,25 mm ID de Restek, France)
Gaz vecteur	Hélium
Débit gaz vecteur	1 mL.min ⁻¹

Le programme de température du four est le suivant :

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps de maintien de la température (min)
90	-	2
180	10	5
300	30	7

Pour les phtalates et la cyperméthrine, les caractéristiques chromatographiques sont les suivantes :

Type d'analyse	GC/MS EI
Appareillage	Agilent GC (7890)-MS (5975)
Injecteur	Splitless
Température injecteur	290°C
Volume injecté	1 µL
Colonne	ZB-5MS (30 m, 250-µm ID, 0.25-µm épaisseur de film (Phenomenex, France) avec une pré-colonne de silice désactivée (1 m ; 0,25 mm ID de Restek, France)
Gaz vecteur	Hélium
Débit gaz vecteur	1 mL.min ⁻¹
Température source	230 °C
Température interface	200 °C
Température quadripôles	150 °C

Le programme de température du four est le suivant :

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps de maintien de la température (min)
50	-	1
280	30	0
310	15	4

Pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les caractéristiques chromatographiques sont les suivantes :

Type d'analyse	GC/MS EI
Appareillage	Agilent GC (7890)-MS (5975)
Injecteur	Pulsed Splitless
Température injecteur	280°C
Volume injecté	1 µL
Colonne	ZB-5MS (30 m, 250-µm ID, 0.25-µm épaisseur de film (Phenomenex, France) avec une pré-colonne de silice désactivée (1 m ; 0,25 mm ID de Restek, France)
Gaz vecteur	Hélium
Débit gaz vecteur	1 mL.min ⁻¹
Température source	230 °C
Température interface	250 °C
Température quadripôles	150 °C

Le programme de température du four est le suivant :

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps de maintien de la température (min)
90	-	1
160	10	0
240	5	10
300	4	2

Conditions analytiques en GC/MS/MS

Pour les PCB et le lindane, les caractéristiques chromatographiques sont les suivantes :

Type d'analyse	GC/MS/MS EI
Appareillage	GC (7890) triple Quad (7000A)
Injecteur	Pulsed Splitless
Température injecteur	280°C
Volume injecté	1 µL
Colonne	HT8 (50 m, 250-µm ID, 0,25 µm épaisseur de film; SGE) avec une pré-colonne de silice désactivée (1 m ; 0,25 mm ID de Restek, France)
Gaz vecteur	Hélium
Pression gaz vecteur	40 psi
Température source	300 °C
Température interface	250 °C
Température quadripôles	150 °C

Le programme de température du four est le suivant :

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps de maintien de la température (min)
80	-	2
170	30	0
300	3	3

Pour les PBDE, les caractéristiques chromatographiques sont les suivantes :

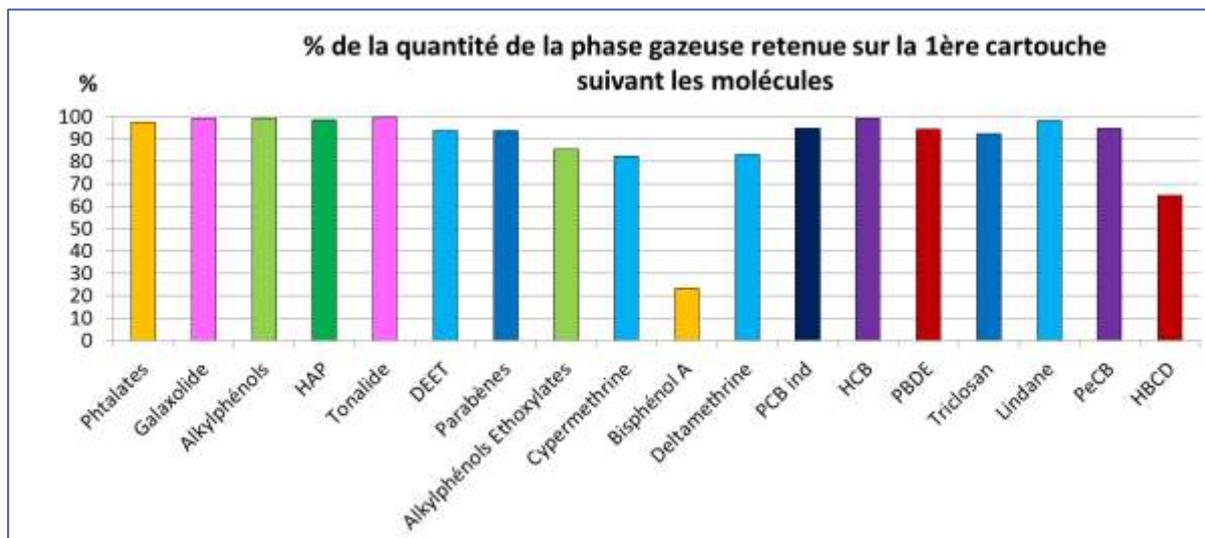
Type d'analyse	GC/MS/MS EI
Appareillage	GC (7890) triple Quad (7000A)
Injecteur	Pulsed Splitless
Température injecteur	285°C
Volume injecté	1 µL
Colonne	J&W HP-5MS analytical column (15 m, 250 µm ID×0,25 mm épaisseur de film) avec une pré-colonne de silice désactivée (1 m ; 0,25 mm ID de Restek, France)
Gaz vecteur	Hélium
Débit gaz vecteur	1,8 mL.min ⁻¹
Température source	275 °C
Température interface	250 °C
Température quadripôles	150 °C

Le programme de température du four est le suivant :

Température (°C)	Gradient de température (°C/min)	Temps de maintien de la température (min)
102	-	0,8
185	25	0
270	15	0
285	5	0
315	30	3,1

ANNEXE 2 : Validation du protocole de prélèvement

Afin de valider le protocole de prélèvements, une série de prélèvements a été réalisée avec deux cartouches en série. Ces cartouches ont été traitées séparément suivant le protocole précédemment décrit. Les molécules sont retenues sur la première cartouche à plus de 80%, à l'exception de composés les moins volatils comme le bisphénol A et l'HBCD qui sont majoritairement retenus sur le filtre. En conséquence, il n'est pas possible de déterminer avec certitude la rétention sur les cartouches pour ces molécules. Au vu des résultats, le protocole de prélèvement a été validé.



ANNEXE 3 : Limites de quantification des différents composés et prise en compte des échantillons « blanc »

Famille/composé	LQ en ng/m ³
Plastifiants (9)	
DMP	0.141
DEP	0.110
DIBP	0.778
DNBP	1.066
BBP	0.769
DEHP	0.687
DNOP	0.643
Somme 7 phtalates	0.110
Bisphénol A	0.001
Muscs	
Galaxolide©	0.003
Tonalide©	0.003
Alkylphénols	
Octyl (OP)	0.001
Nonyl (4 NP)	0.012
Somme octyls nonyls	0.001
OP1EO	0.001
OP2EO	0.001
NP1EO	0.002
NP2EO	<0.001
Somme Ethoxylates	<0.001
HAP (15)	
ACY	0.027
ACE	0.012
FLU	0.017
PHE	0.008
ANT	0.009
FTH	0.005
PYR	0.004
BaA	0.003
CHR	0.003
BbF	0.003
BkF	0.003
BaP	0.009
IcdP	0.004
DahA	0.002
BghiP	0.003
Somme 15 HAP	0.002
Pesticides	
DEET	0.002
Cyperméthrine	<0.001
Deltaméthrine	0.002
Lindane	<0.001

Famille/composé	LQ en ng/m ³
PCB (18)	
PCB 28	0.003
PCB 52	0.002
PCB 101	<0.001
PCB 110	0.003
PCB 77	0.002
PCB 81	0.003
PCB 123	0.003
PCB 118	0.001
PCB 114	0.005
PCB 153	0.002
PCB 105	<0.001
PCB 138	0.005
PCB 126	0.004
PCB 167	0.002
PCB 156	0.003
PCB 157	0.004
PCB 180	0.006
PCB 169	0.004
PCB 189	0.009
Somme 7 PCB i	<0.001
Somme DL	<0.001
Somme all PCB	<0.001
HCB	<0.001
PeCB	0.003
Retardateurs de flamme	
PBDE 28	0.009
PBDE 47	0.003
PBDE 100	0.013
PBDE 99	0.004
PBDE 154	0.011
PBDE 153	0.021
PBDE 183	0.040
PBDE 209	0.040
Somme 8 PBDE	0.003
HBCD	<0.001
TBBPA	0.002
Conservateurs	
Méthyl parabène	0.001
Ethyl parabène	0.001
Propyl parabène	0.001
Butyl parabène	<0.001
Somme 4 parabènes	<0.001
Triclosan	0.001

Les contaminations pouvant éventuellement survenir sont prises en compte grâce aux échantillons « blanc » selon la méthode décrite par Blanchard et al. (2014) :

Ainsi,

avec [A] : concentration du composé dans un échantillon

et [B] : concentration du même composé dans l'échantillon blanc

Si $\frac{[B]}{[A]} < 0.25$, la contamination est négligeable et il n'y a donc pas de correction avec le blanc.

Si $0.25 < \frac{[B]}{[A]} \leq 1$, la contamination doit être prise en compte. La concentration du composé est corrigée par la soustraction de la valeur dans l'échantillon blanc et devient [A'] ([A'] = [A] - [B])

Si la concentration [A'] est inférieure à la LQ, alors le résultat devient "< LQ".

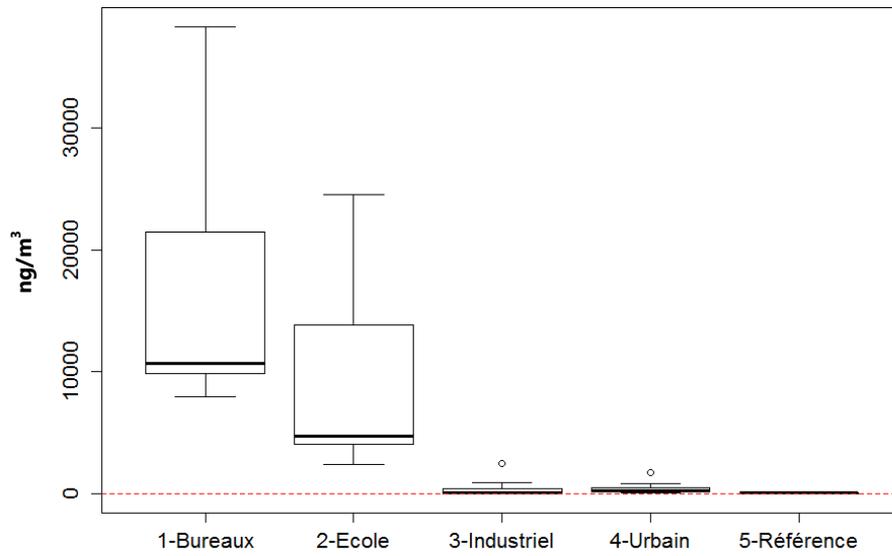
Si la concentration [A'] est supérieure à la LQ, alors le résultat devient "[A']"

Si $\frac{[B]}{[A]} > 1$, la concentration [A] devient "< LQ"

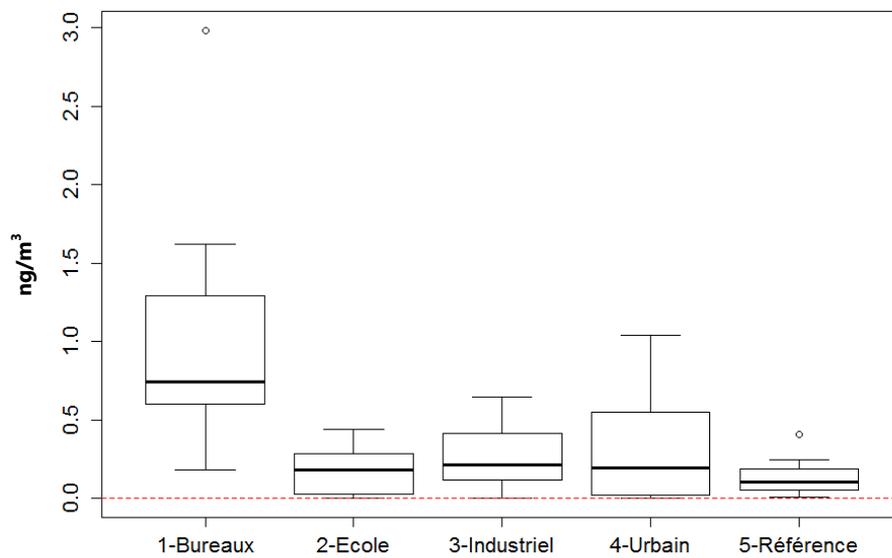
Dans le cas des concentrations inférieures à la LQ, les calculs des moyennes et des médianes sont réalisés avec la valeur correspondant à $\frac{LQ}{2}$.

ANNEXE 4 : Distribution statistique des concentrations pour les différents composés ou familles de composés (exploitation annuelle)

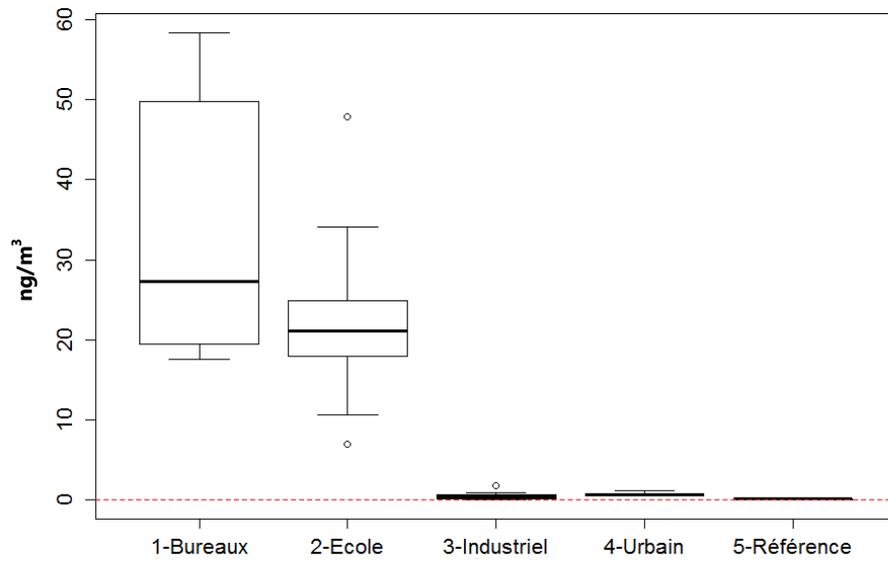
Phtalates



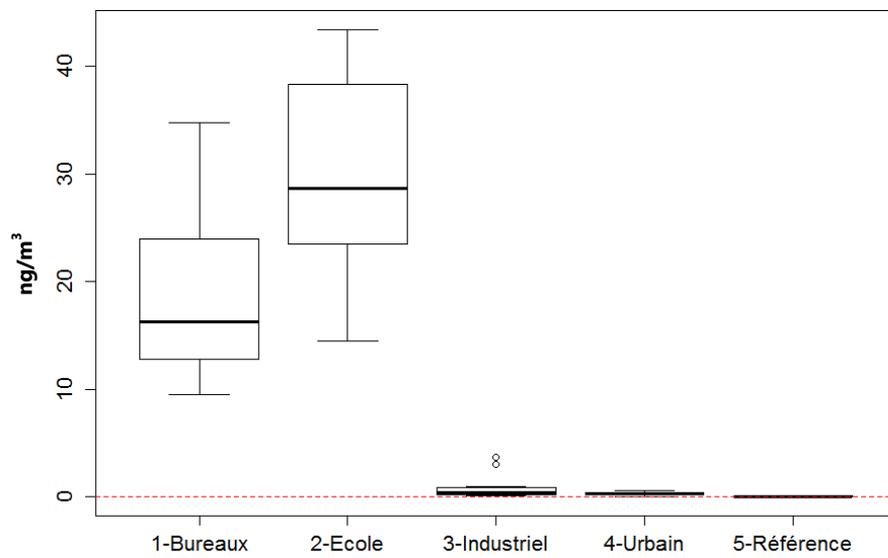
Bisphénol A

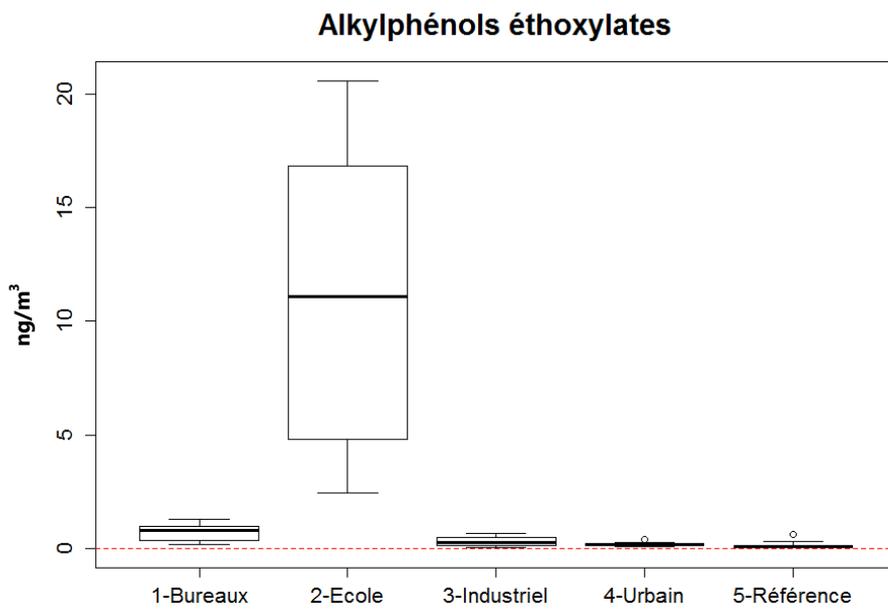
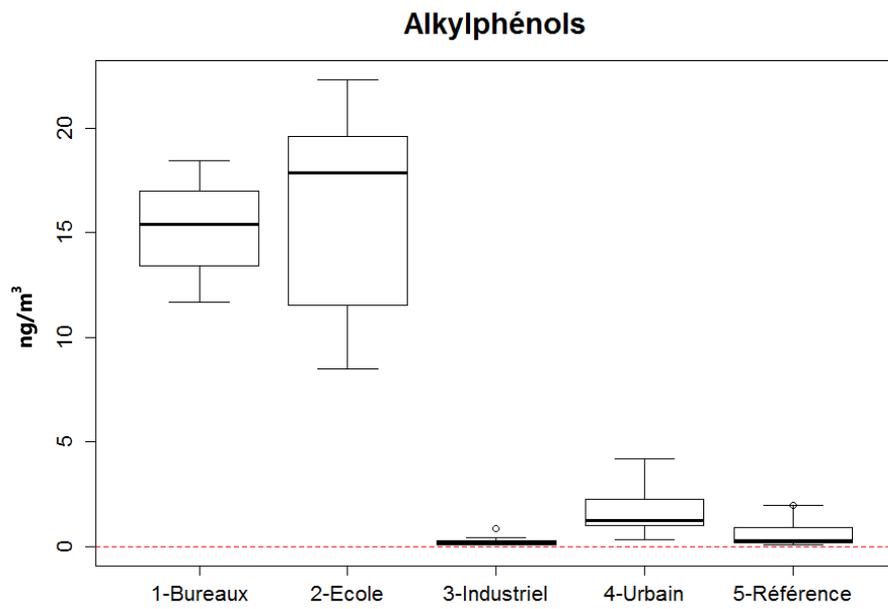


Galaxolide ©

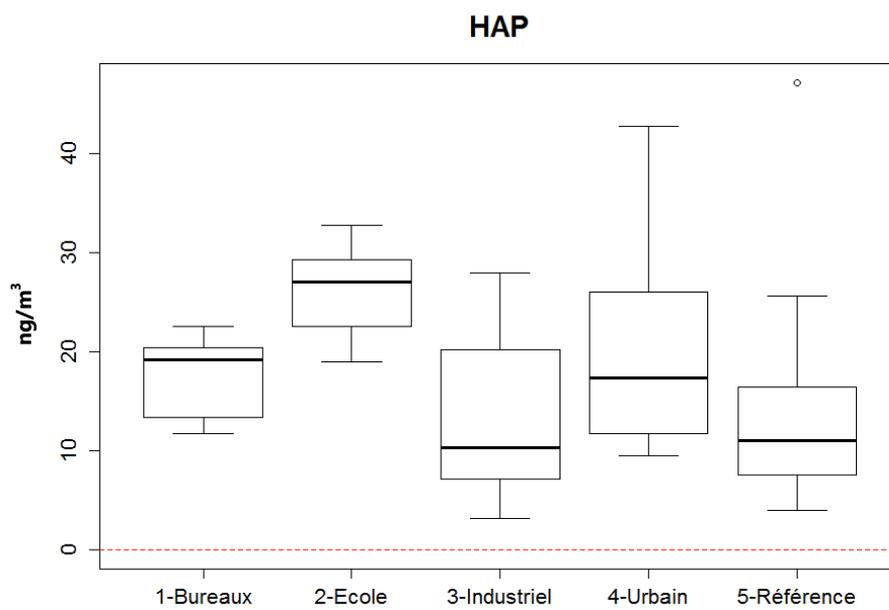


Tonalide ©

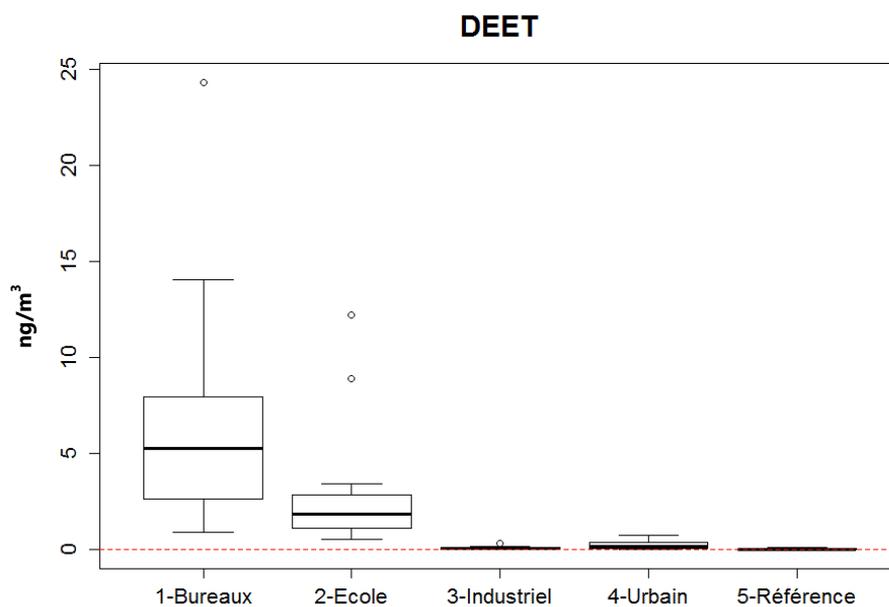




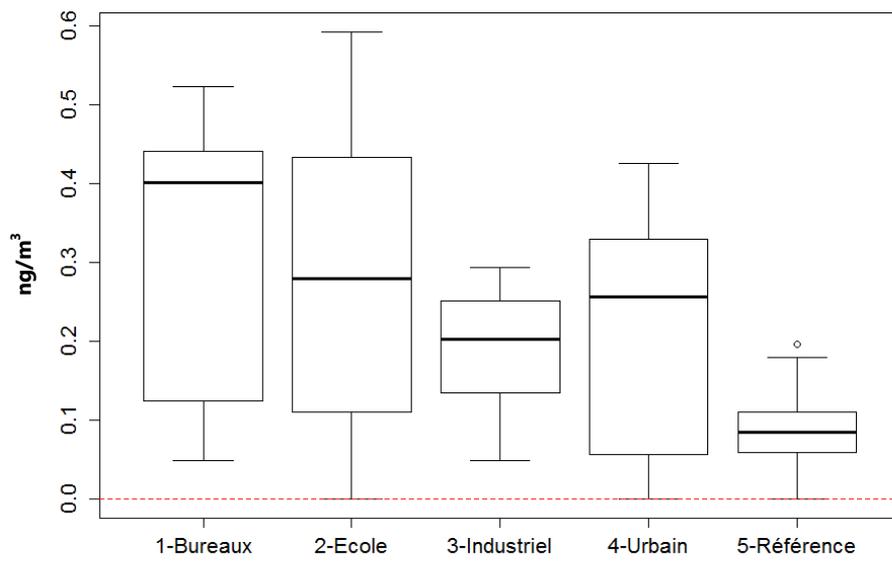
HAP



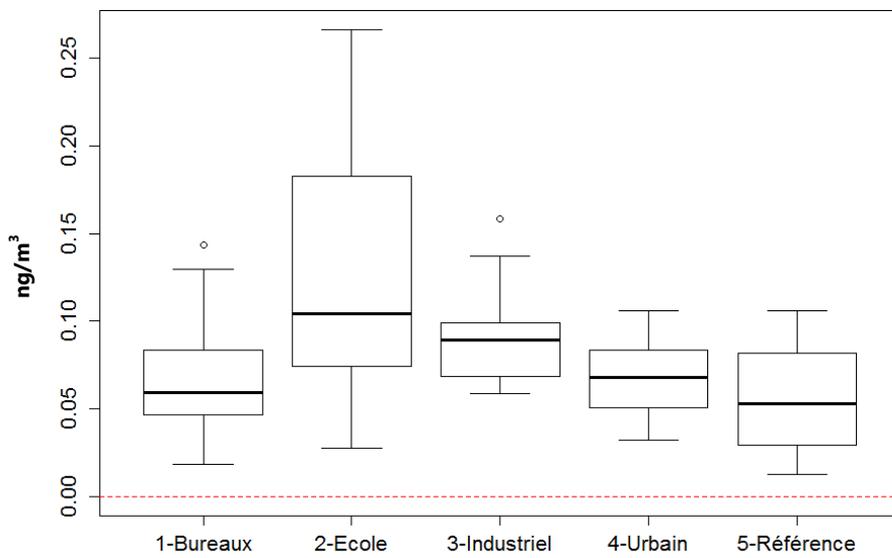
Pesticides



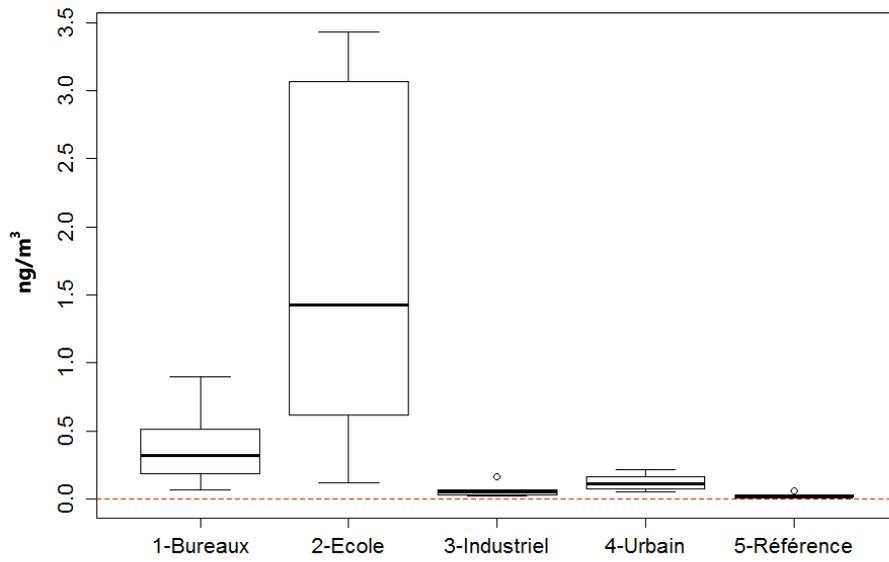
Cyperméthrine



Deltaméthrine

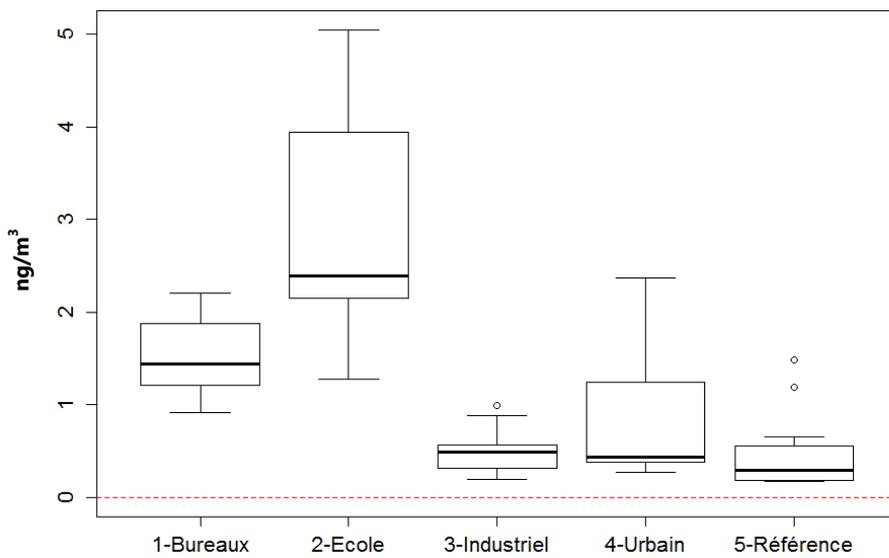


Lindane

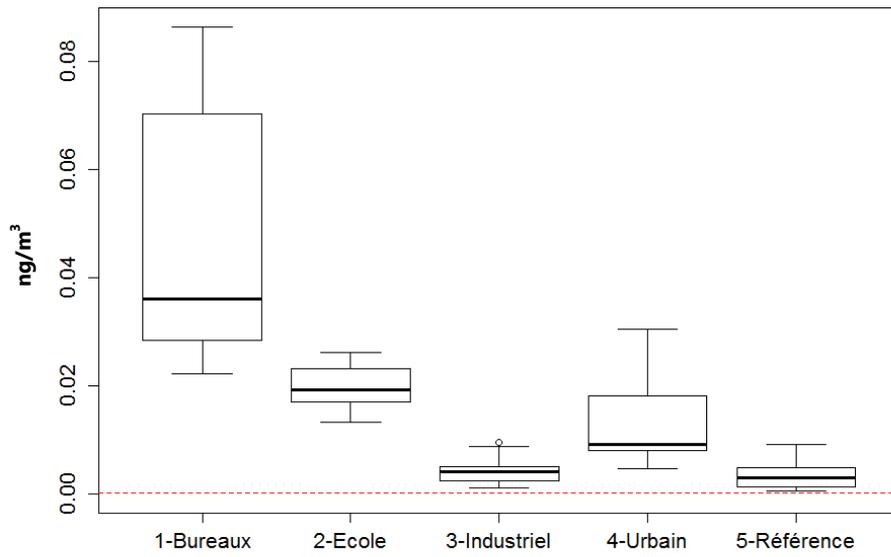


Conservateurs

Parabènes

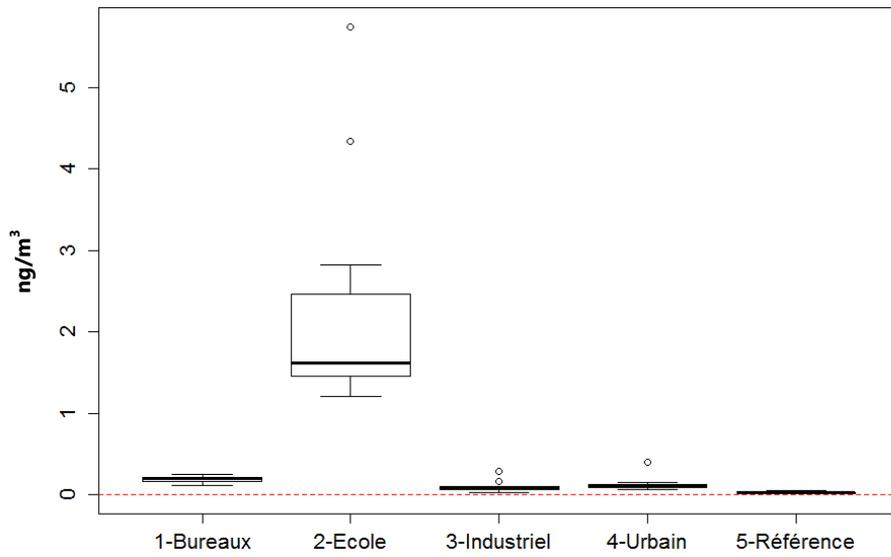


Triclosan

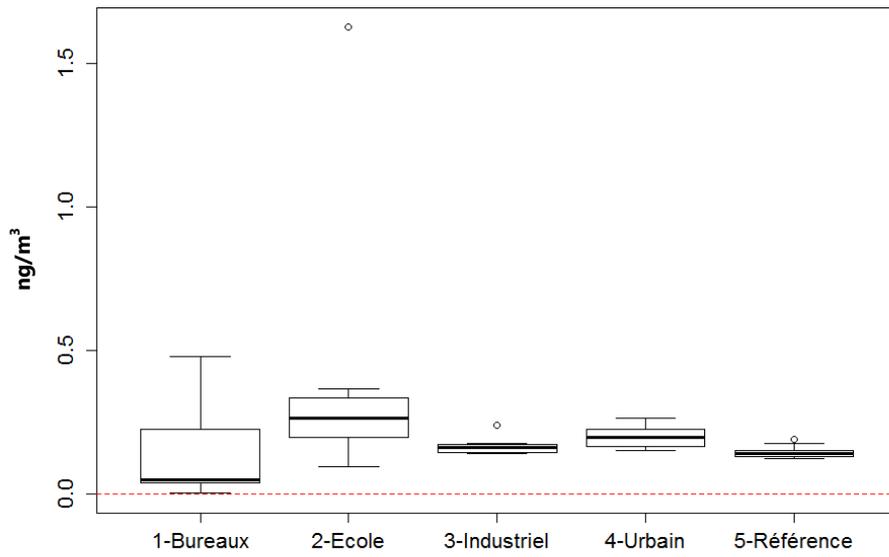


PCB, HCB, PeCB

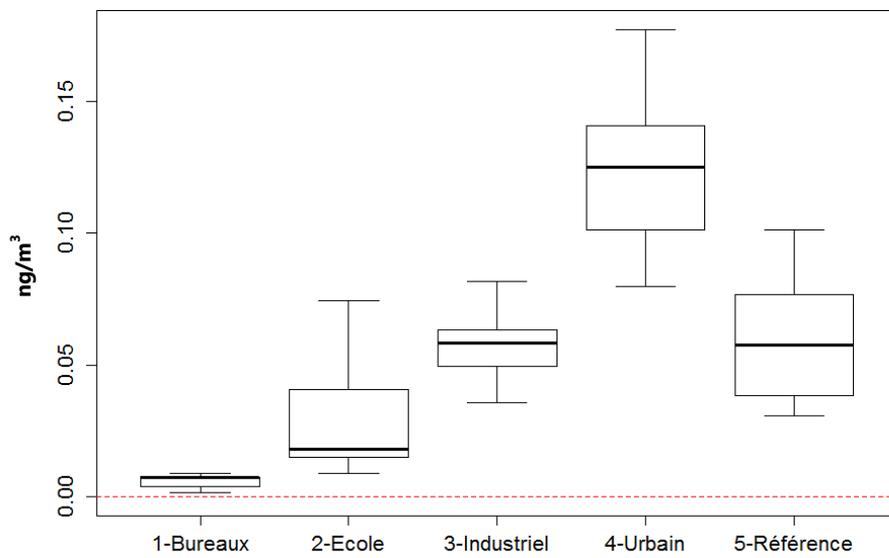
PCB

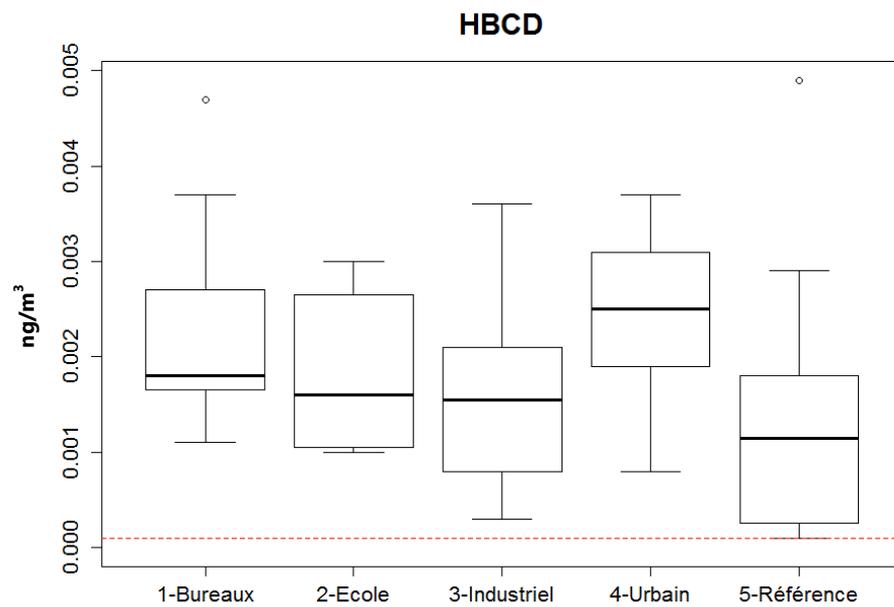
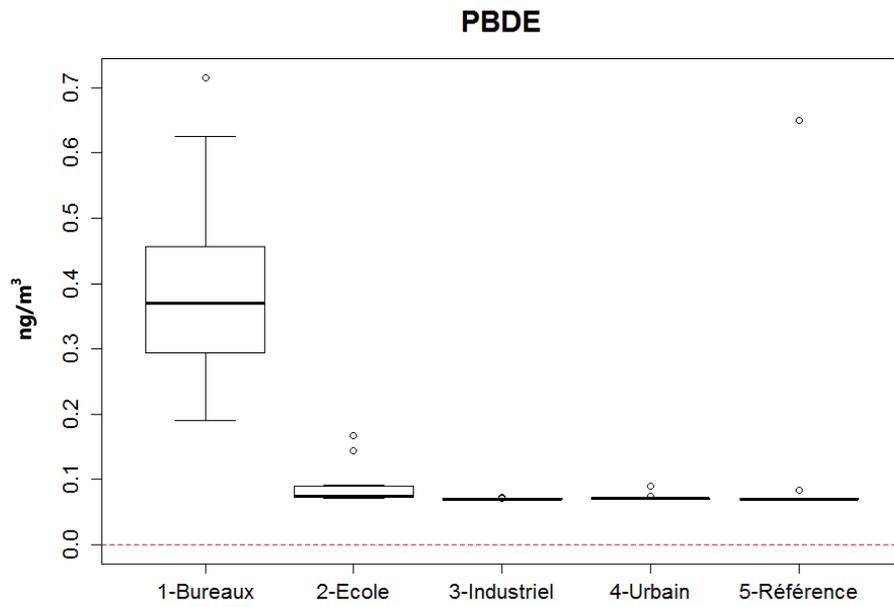


HCB

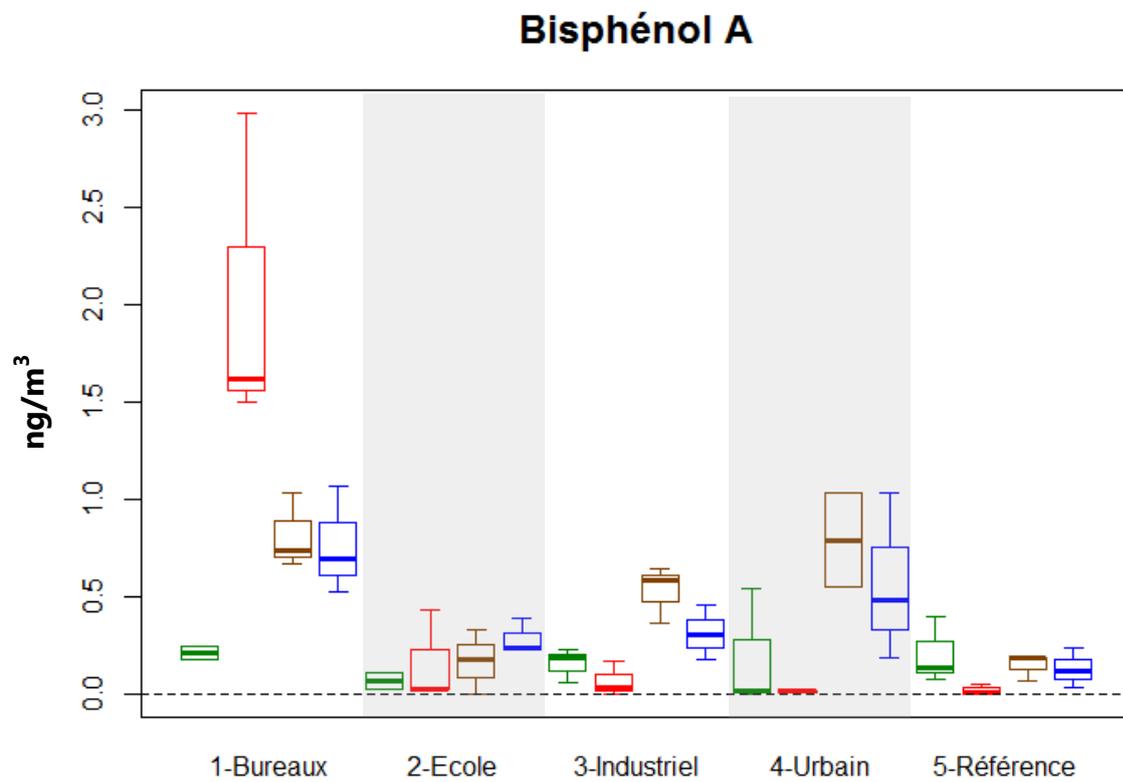
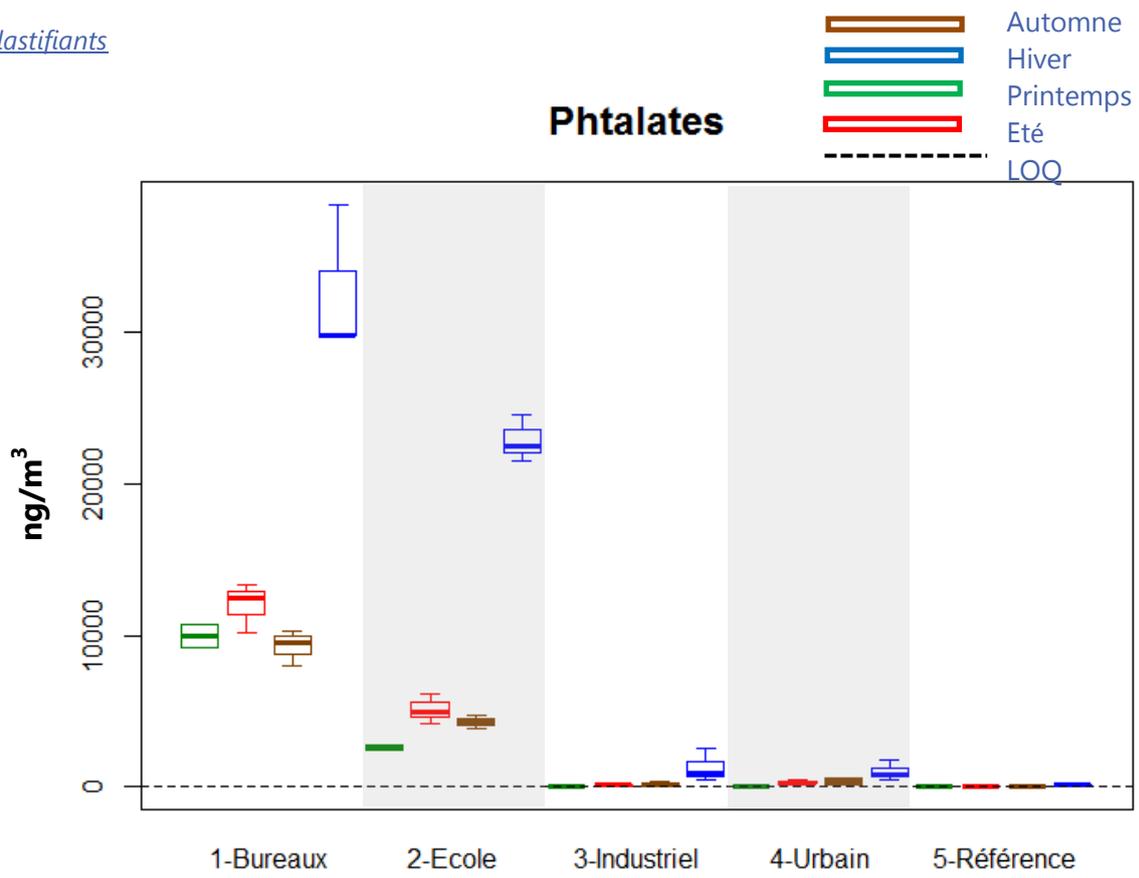


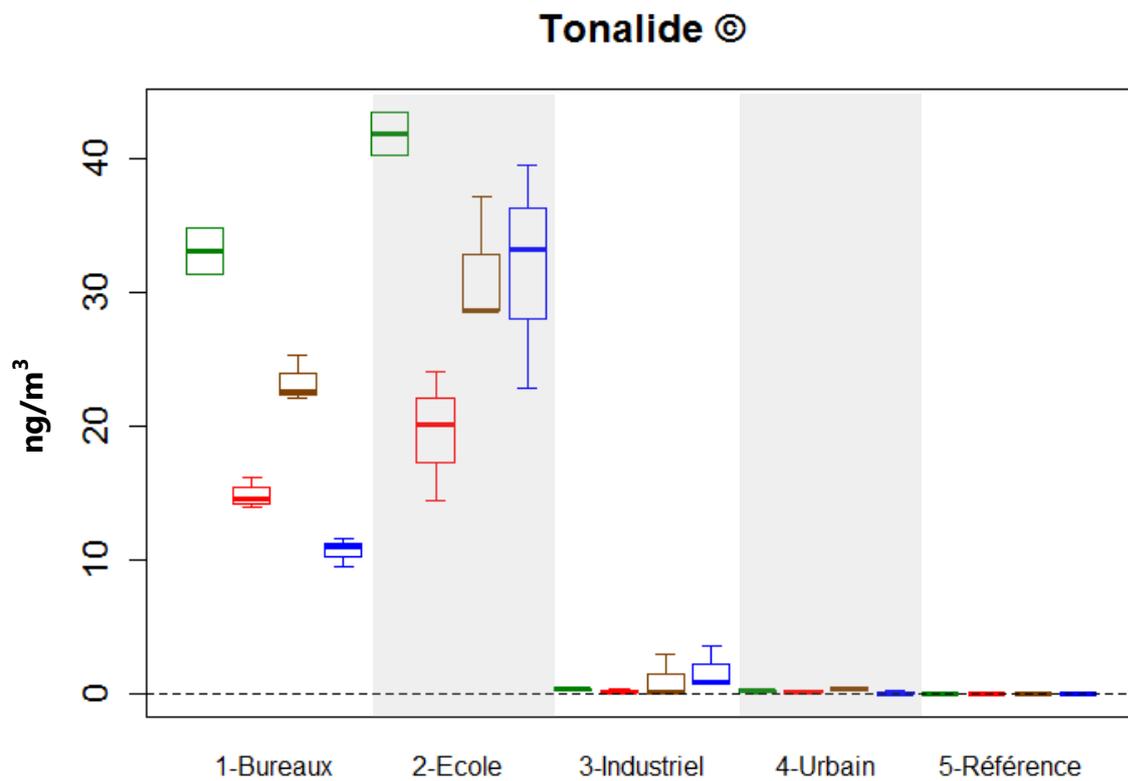
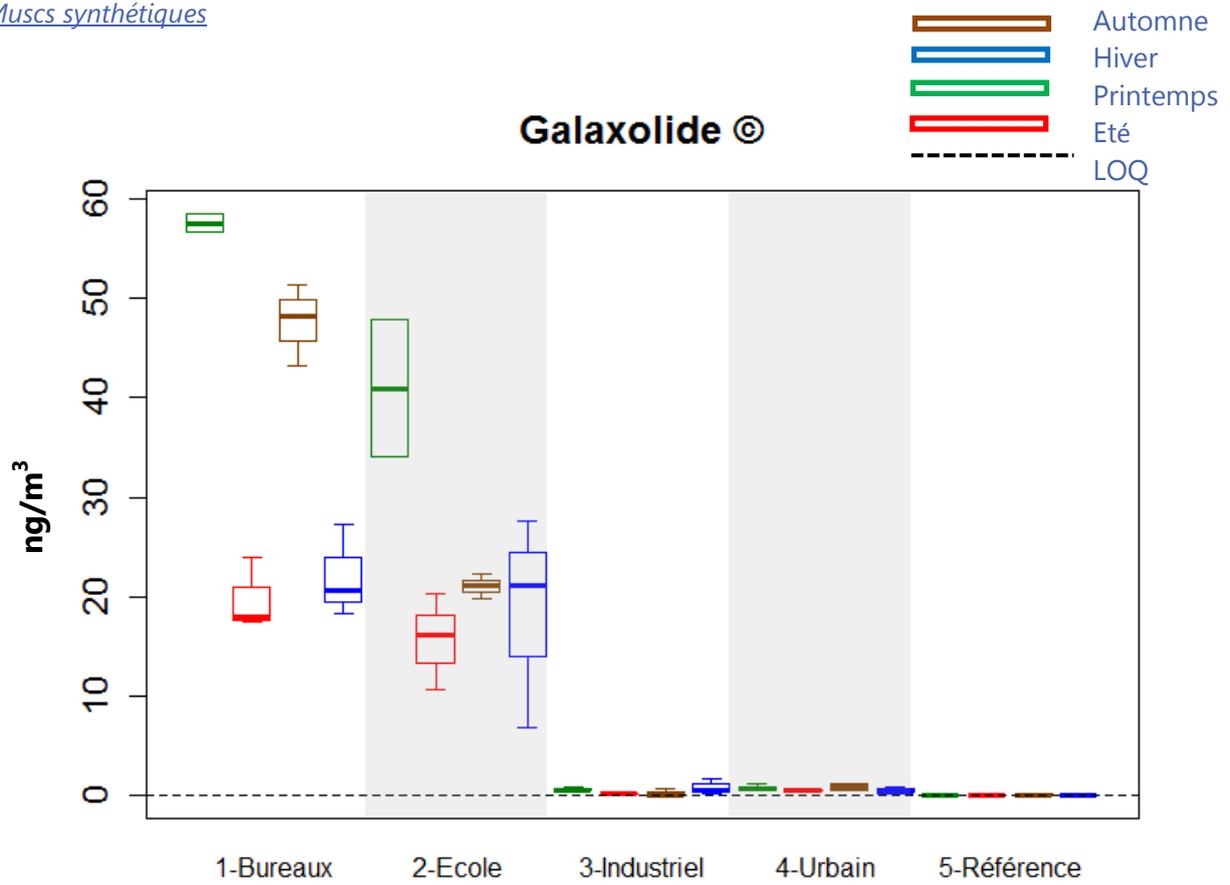
PeCB





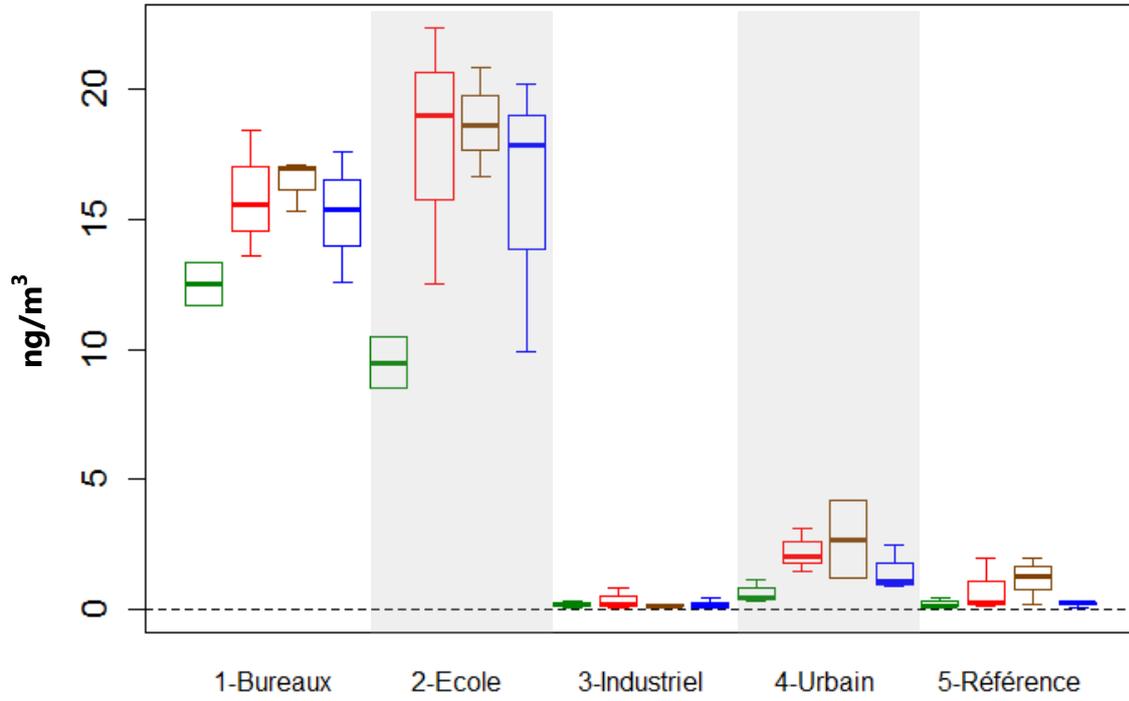
ANNEXE 5 : Distribution statistique des concentrations pour les différents composés ou familles de composés (exploitation saisonnière)



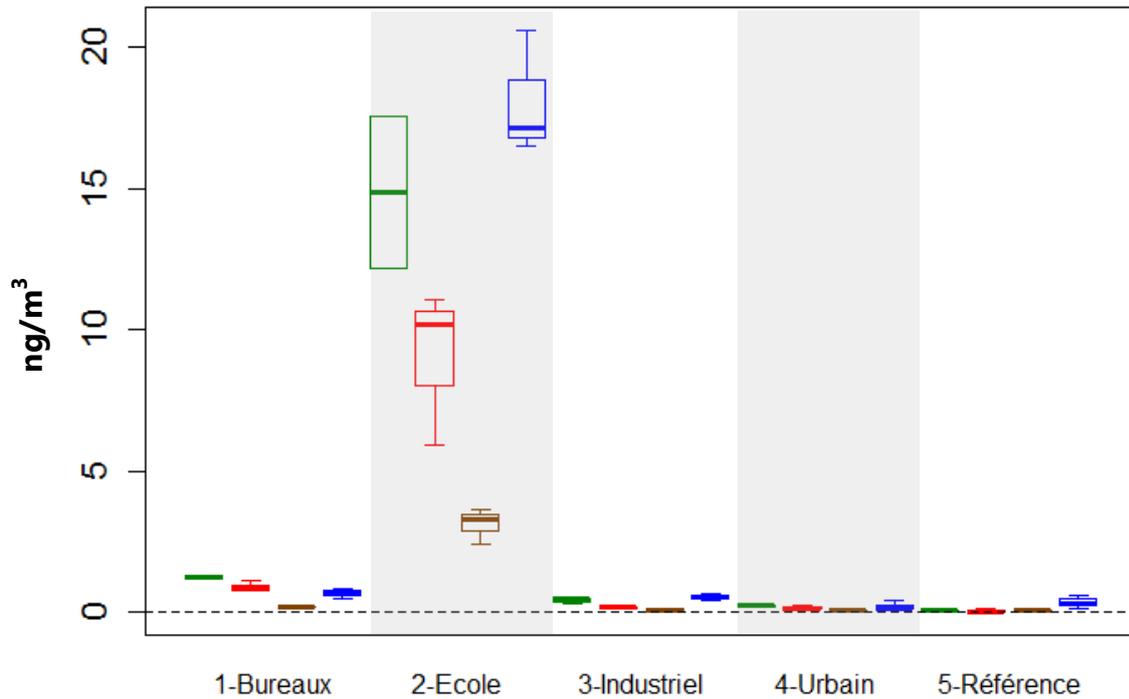




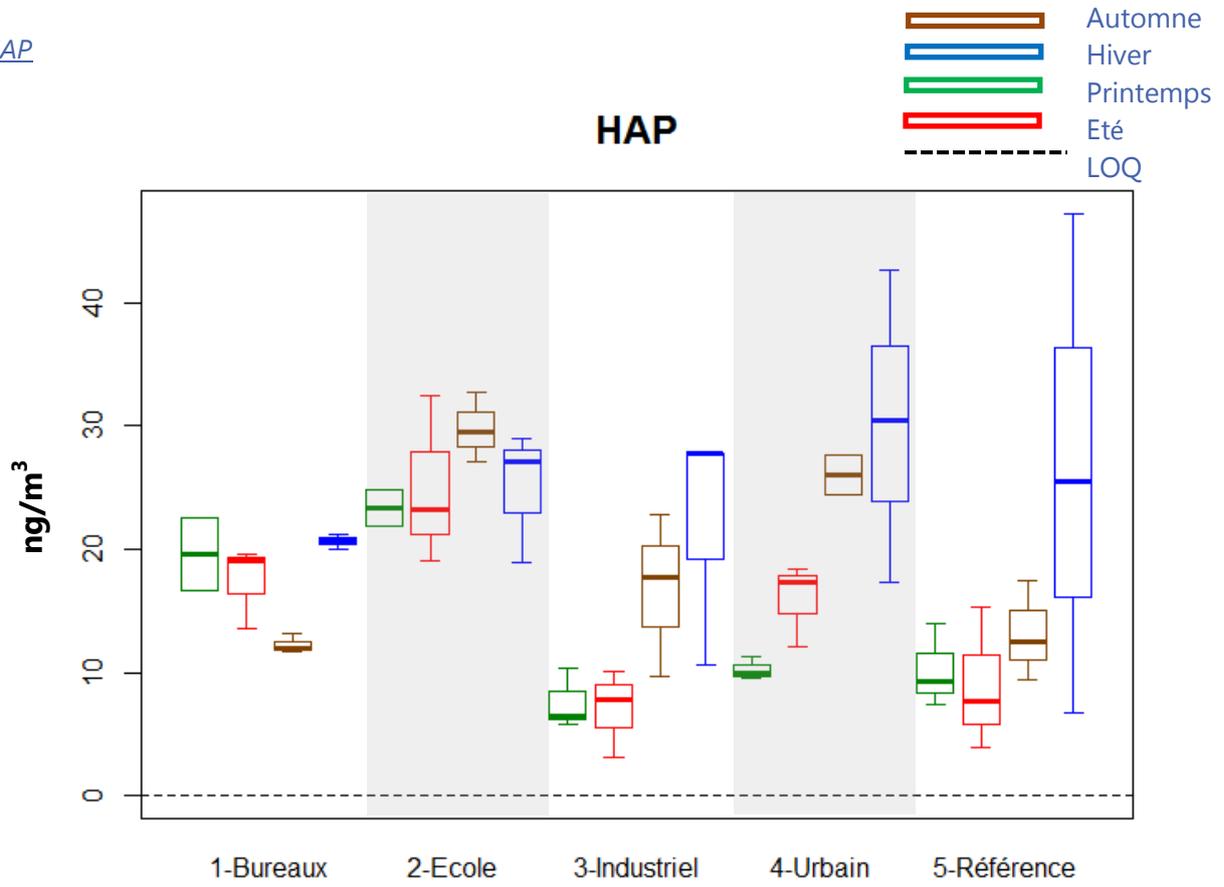
Alkylphénols



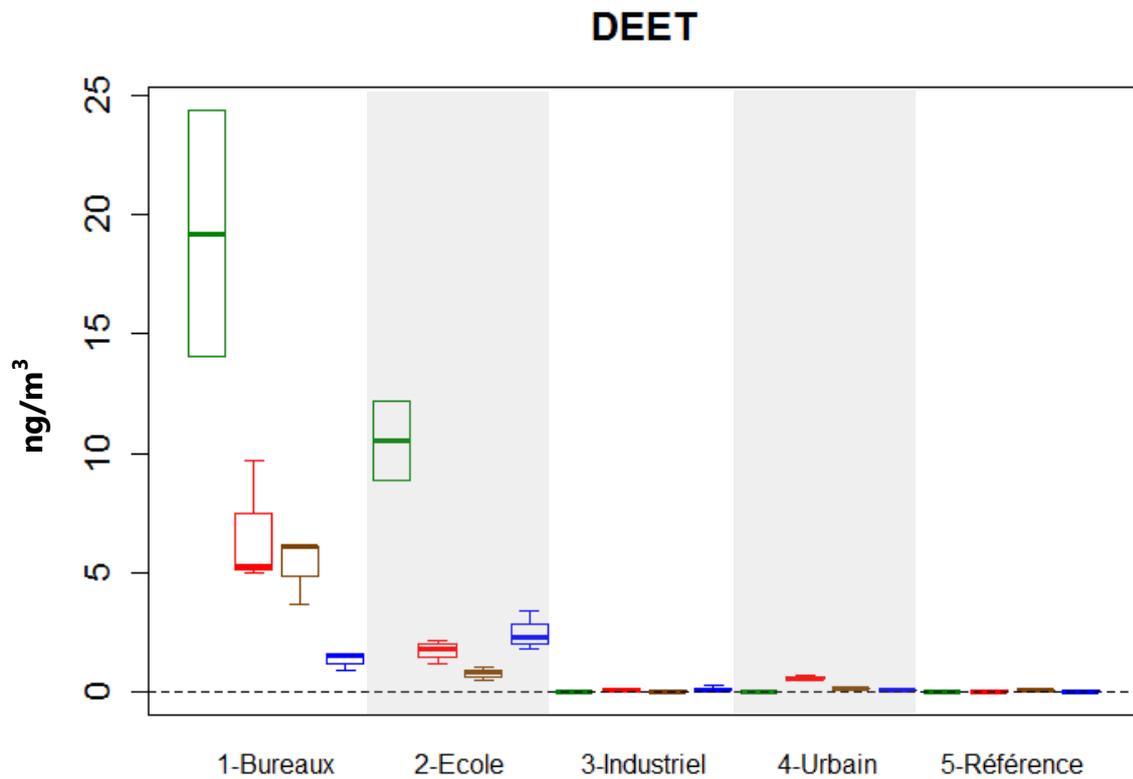
Alkylphénols éthoxylates

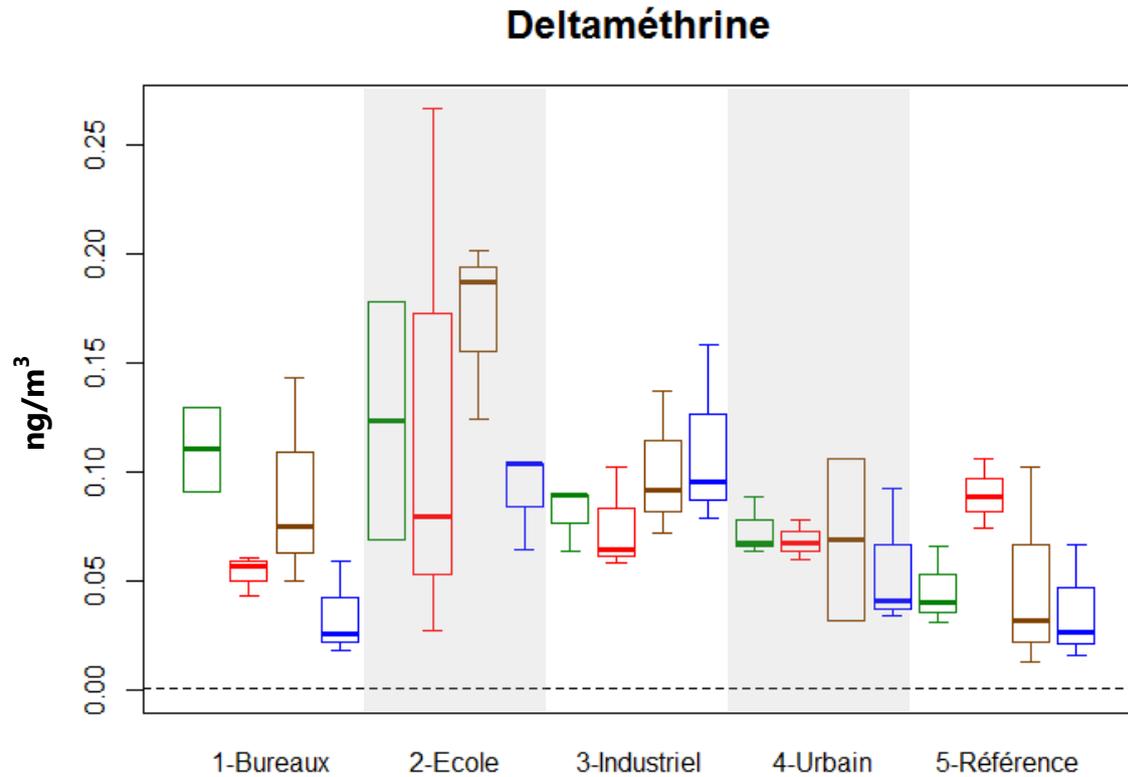
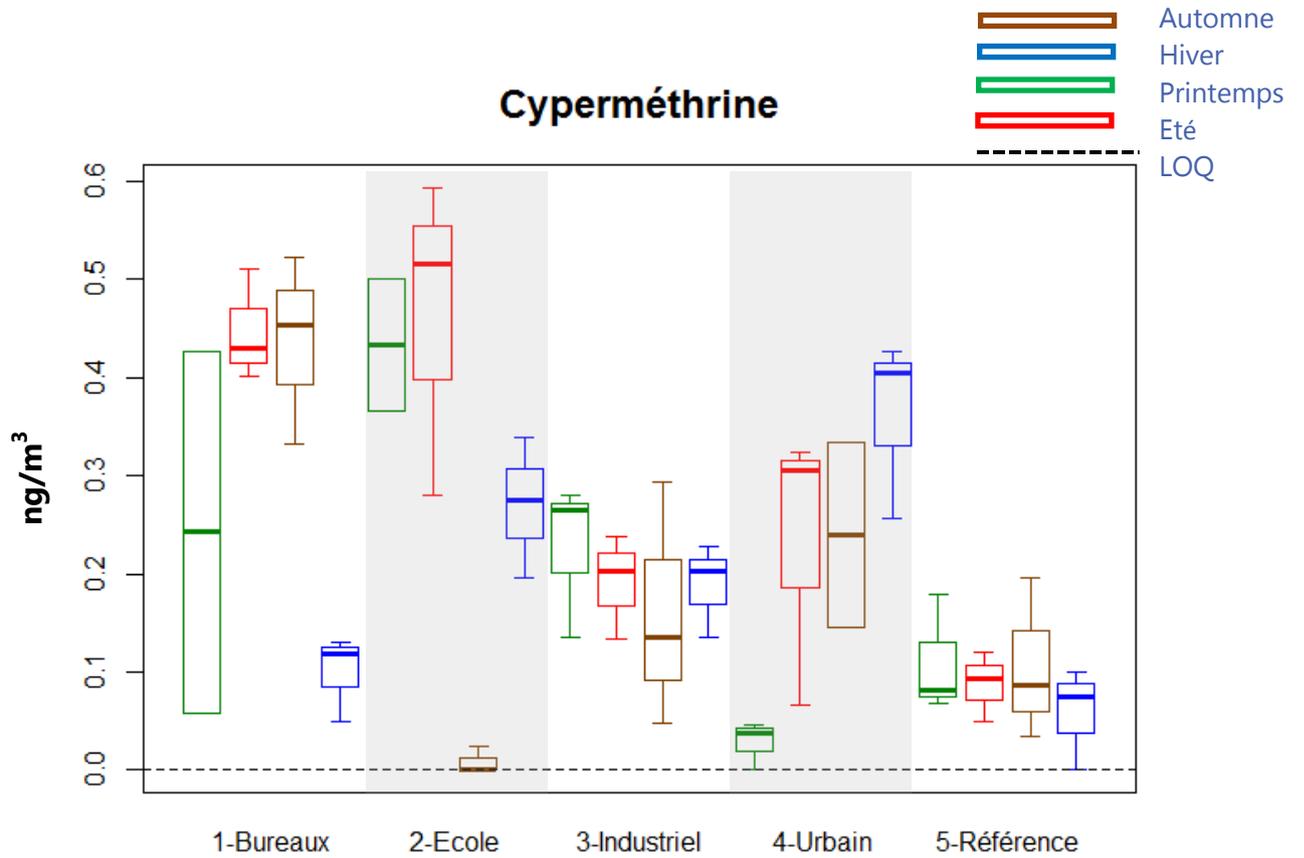


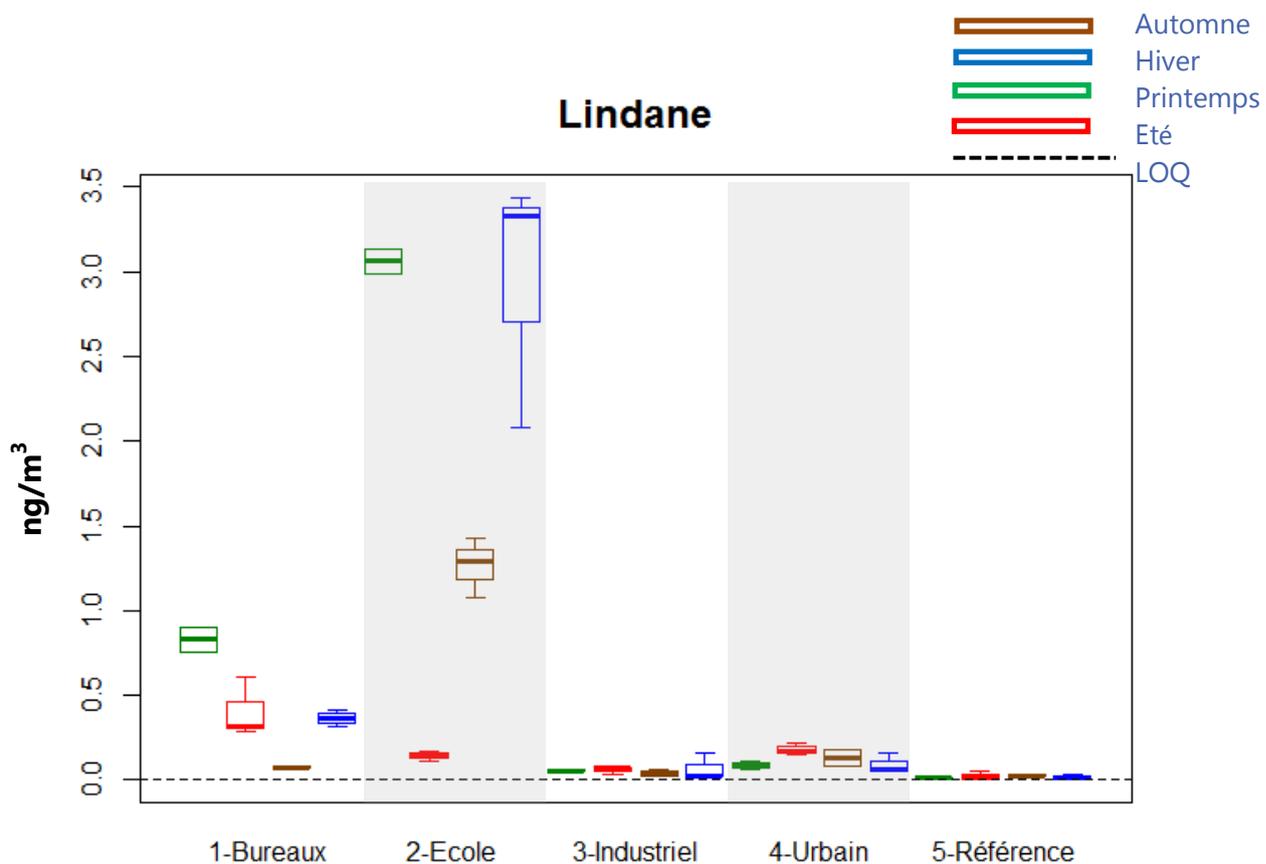
HAP



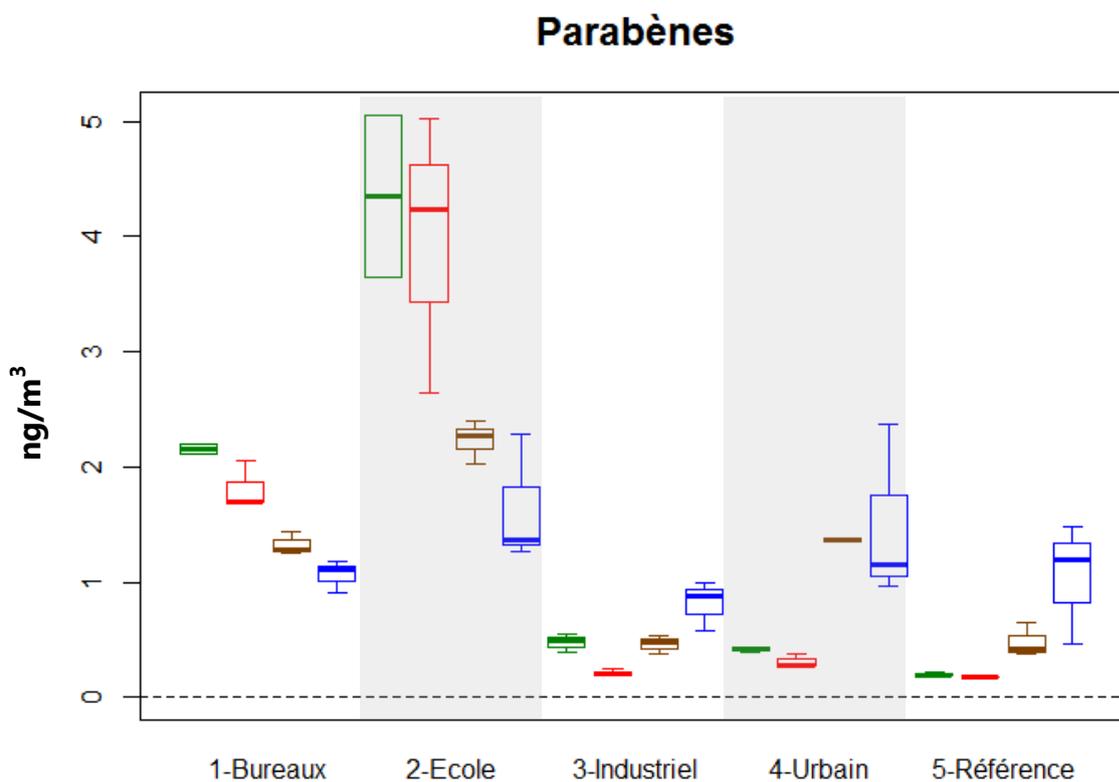
Pesticides

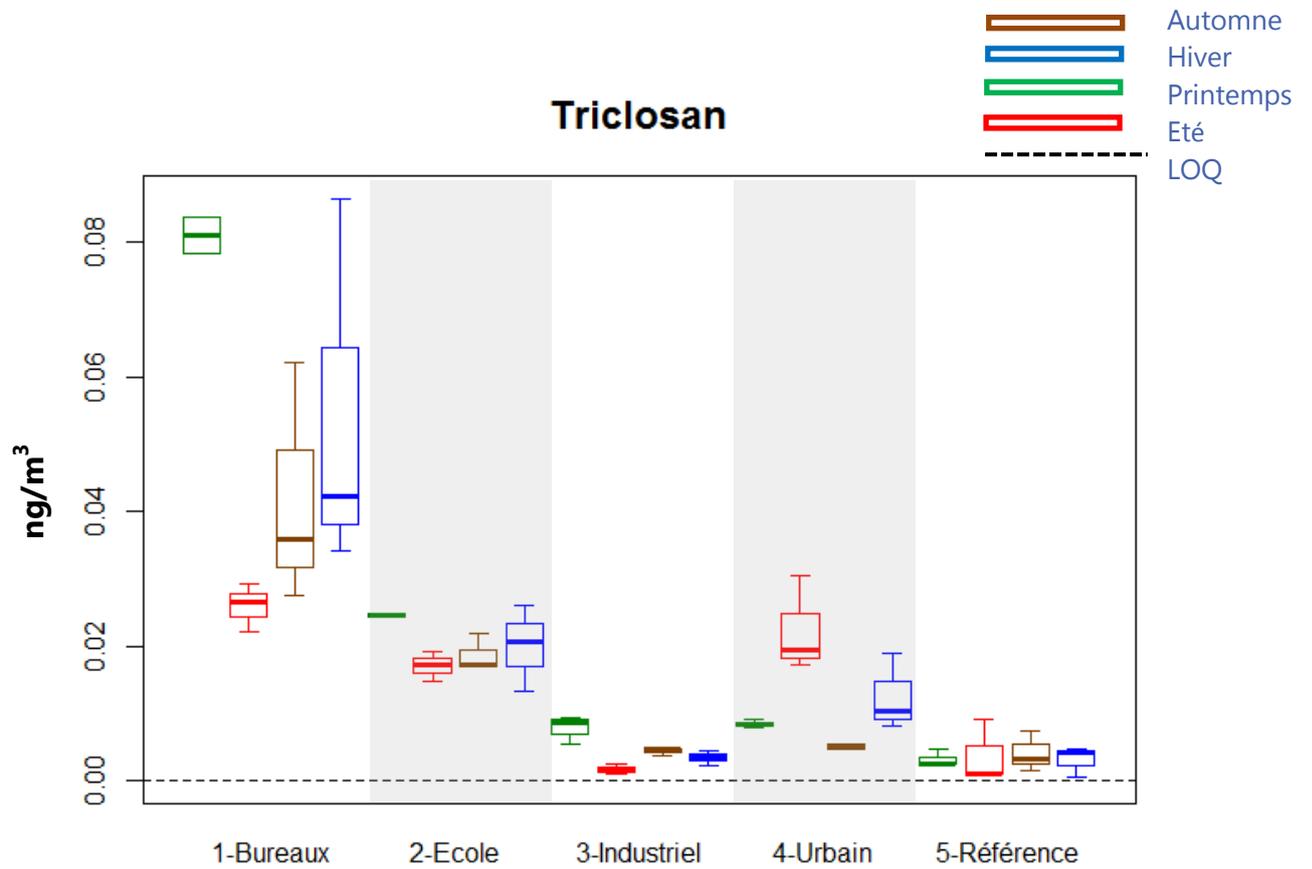




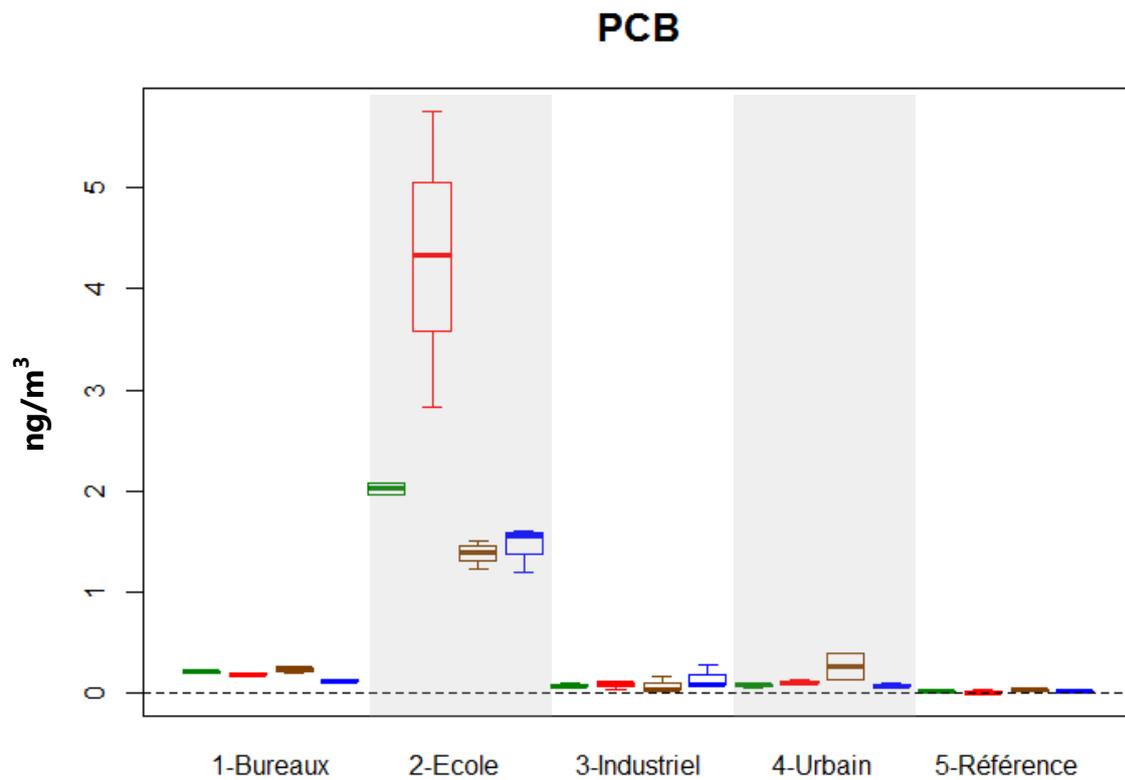


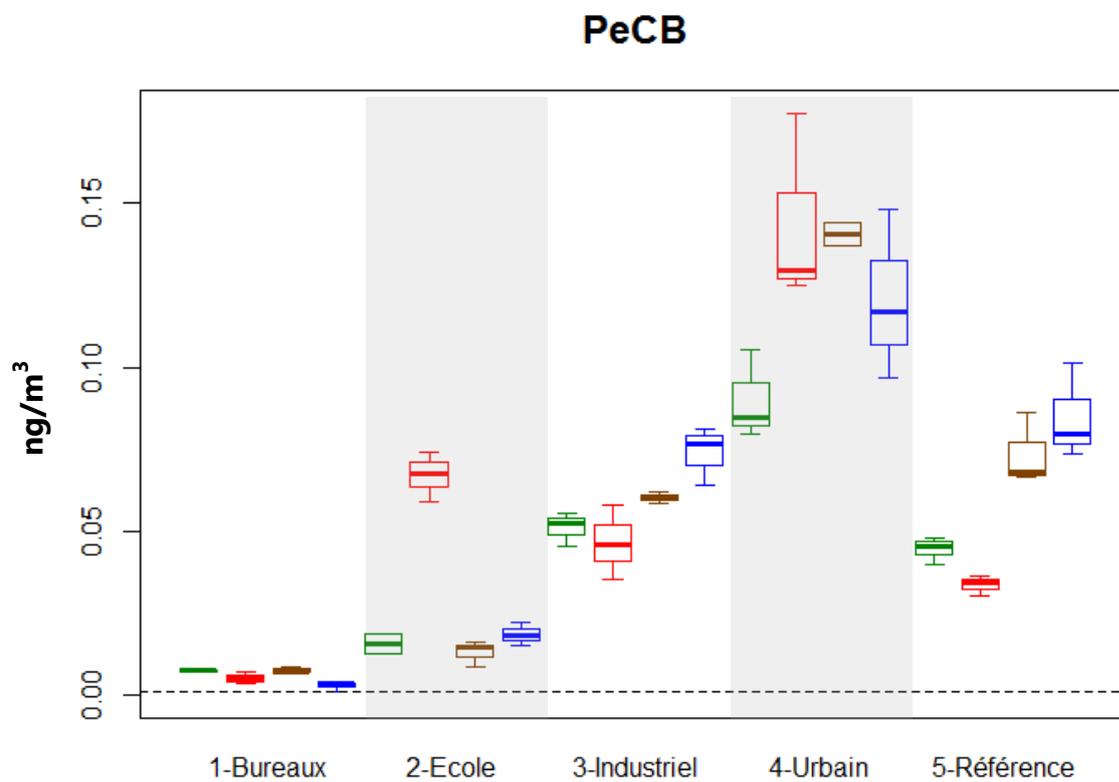
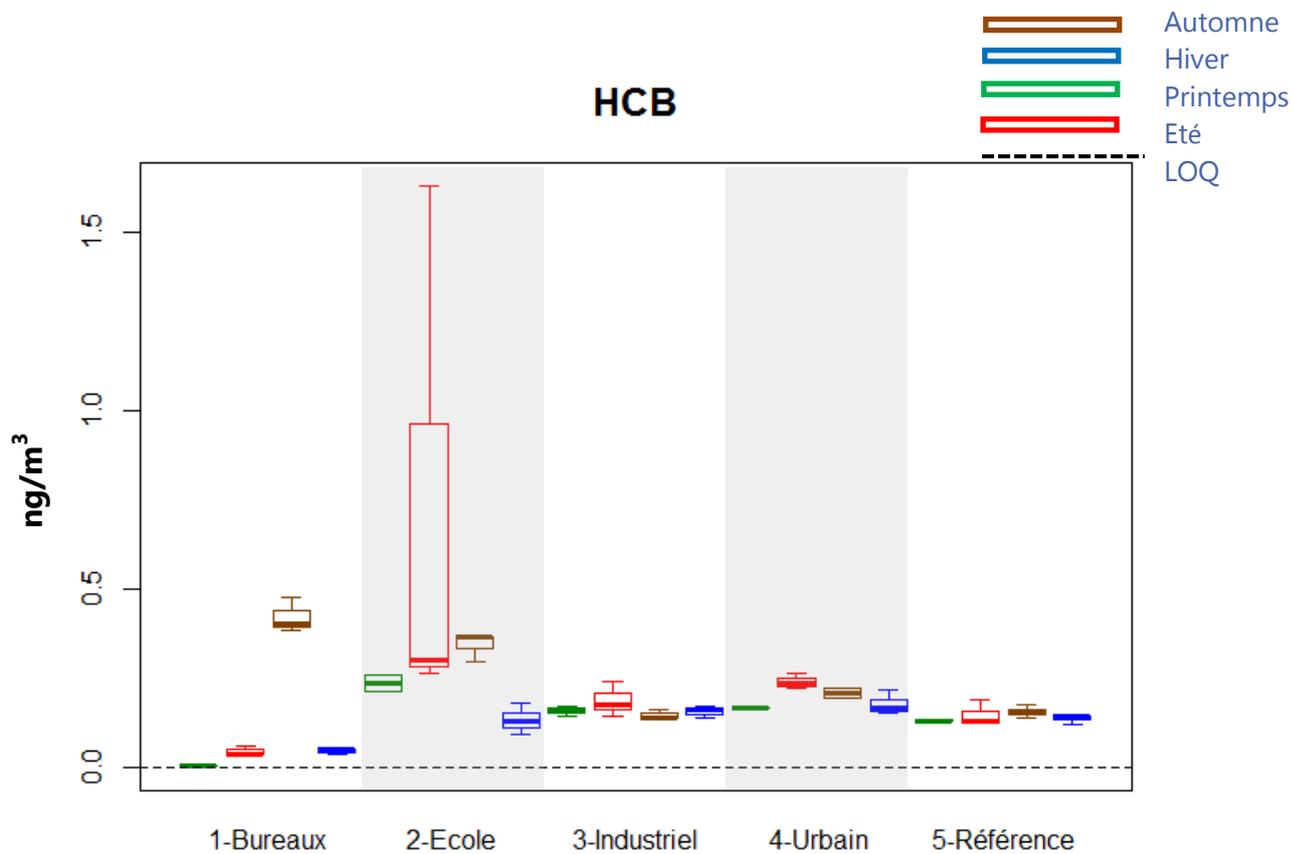
Conservateurs

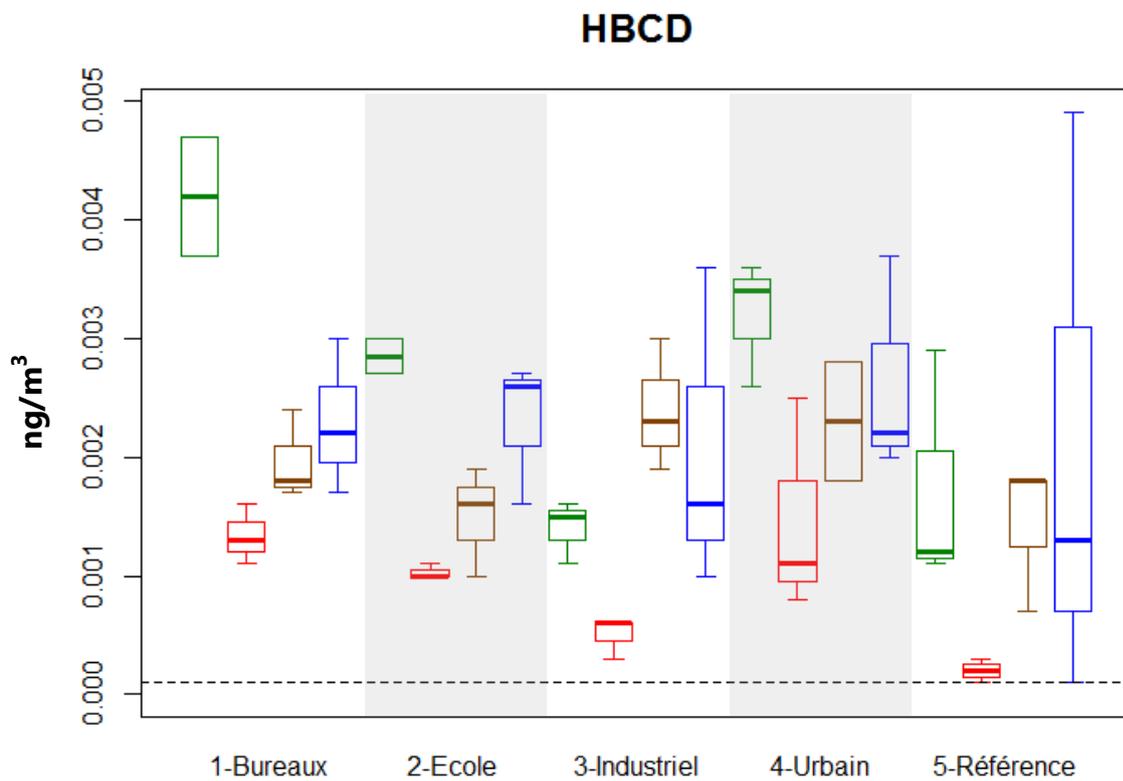
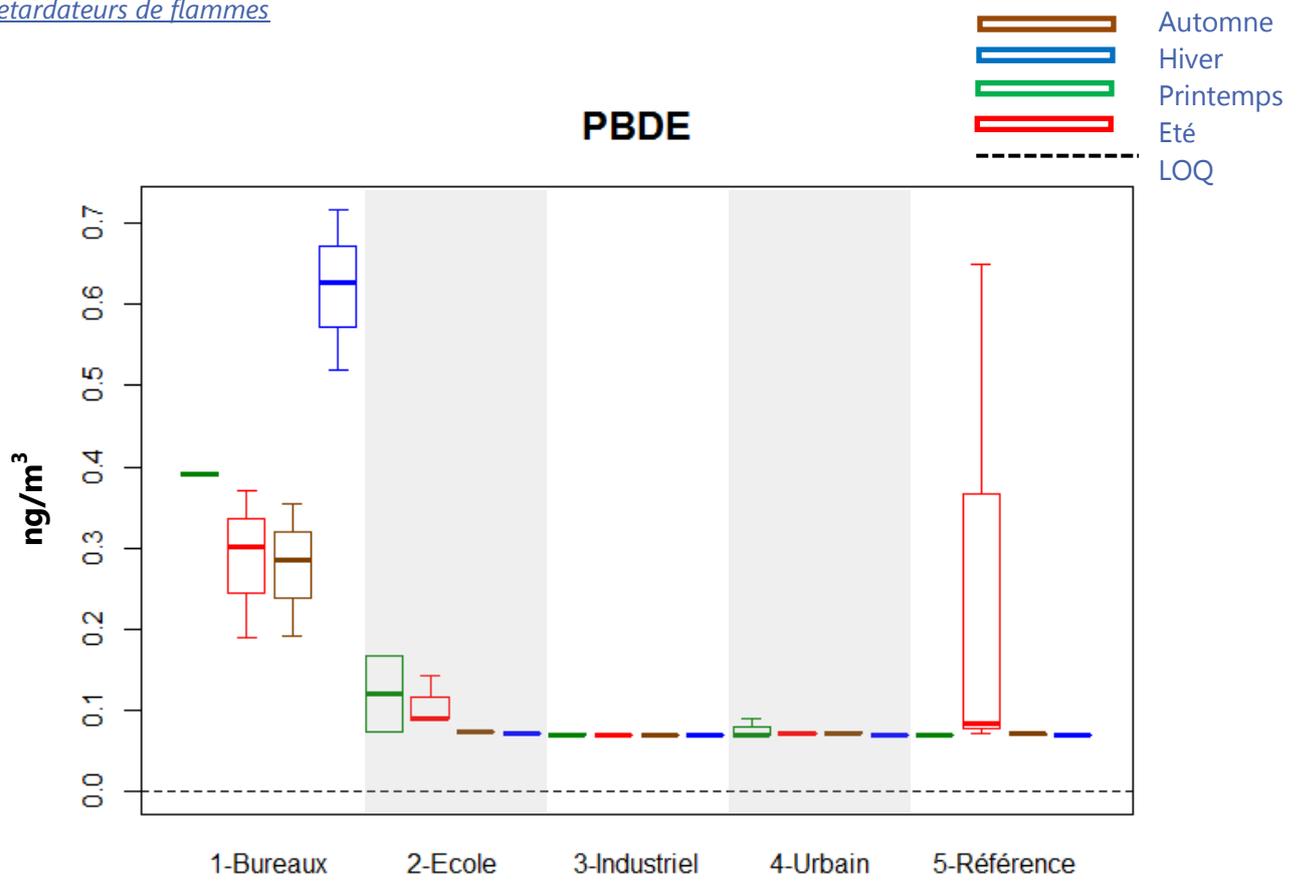




PCB, HCB, PeCB





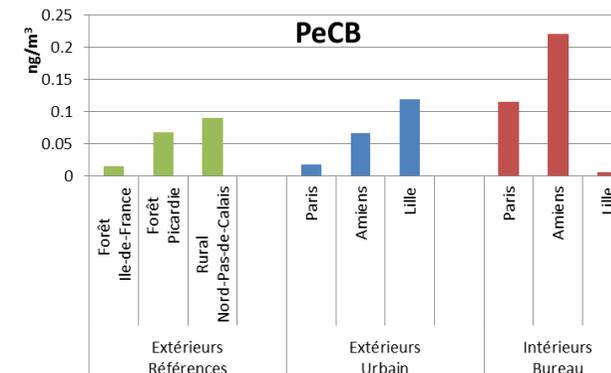
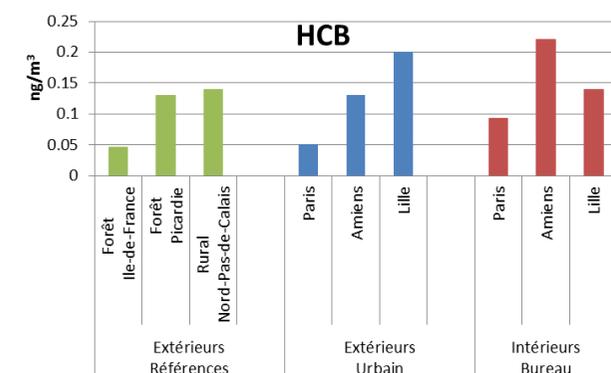
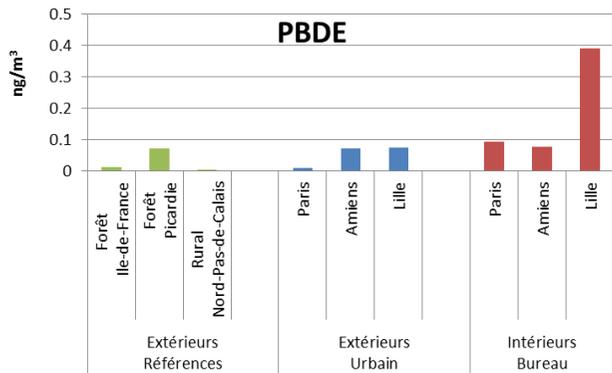
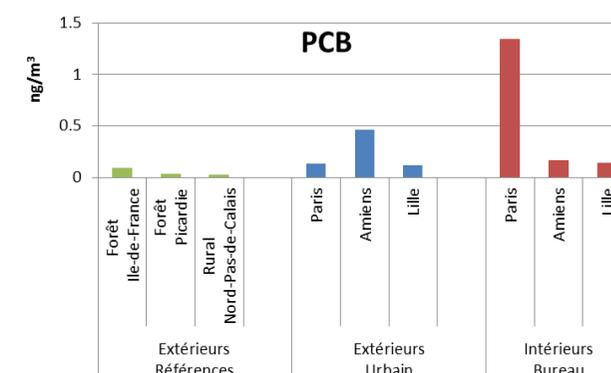
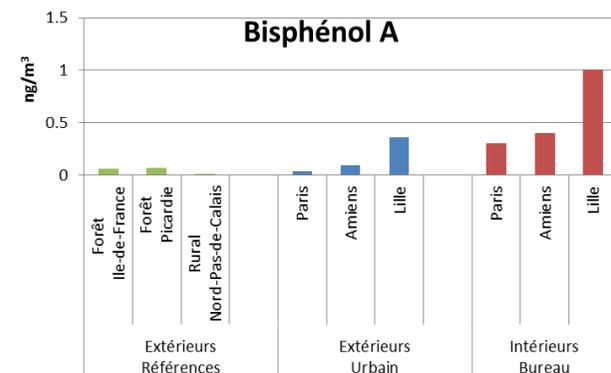
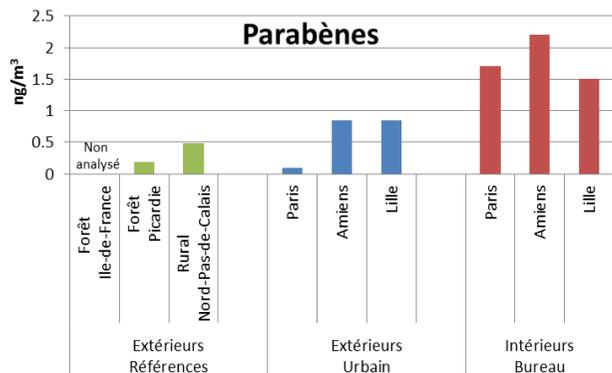
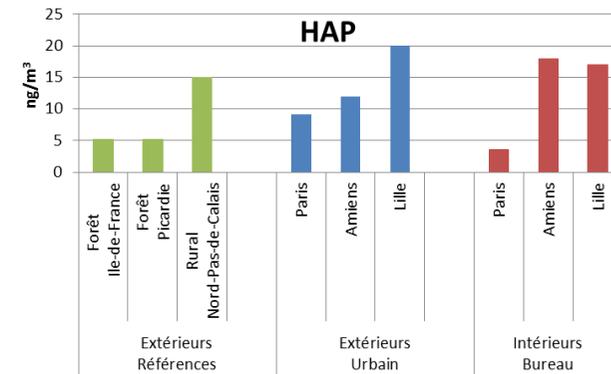
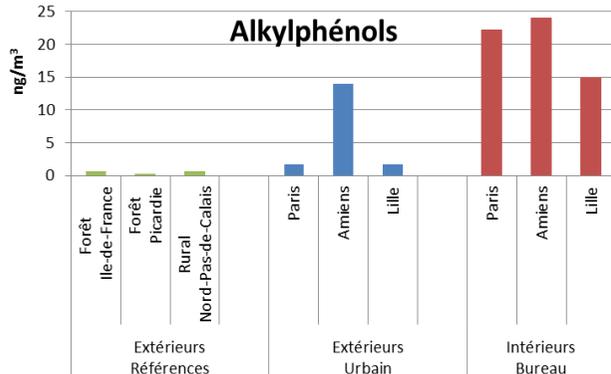
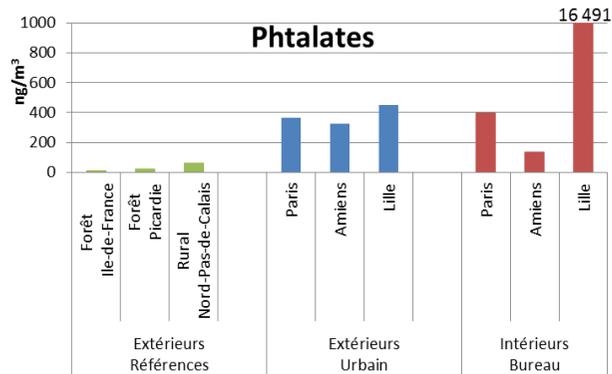


ANNEXE 6 : Concentrations en COSV sur les différents sites

	Concentration en ng/m ³							Concentration en ng/m ³								
	Bureaux			Ecole				Industriel			Référence			Urbain		
	min	max	médiane	min	max	médiane		min	max	médiane	min	max	médiane	min	max	médiane
	Plastifiants							Plastifiants								
DMP	8.6	75	41	23	102	46	DMP	0.38	12	2.3	0.46	2.1	1.1	1.8	12	4.6
DEP	809	3824	1500	465	2492	1081	DEP	1.4	536	67	0.72	41	16	6.9	189	50
DIBP	6853	33553	14488	1125	16548	5906	DIBP	7.9	1618	262	0.39	58	18	3.9	697	175
DNBP	173	640	338	701	4905	2020	DNBP	3.3	298	65	1.2	18	6.9	17	434	113
BBP	7	21	14	13	92	38	BBP	0.38	4.3	1	0.38	1.3	0.58	0.38	5.2	1.1
DEHP	45	249	107	74	438	187	DEHP	5.4	91	26	2.5	58	17	14	422	107
DNOP	1.4	6.9	3.2	0.47	6.7	2	DNOP	0.32	0.85	0.42	0.32	18	2	0.32	2.3	0.67
<i>Phtalates</i>	7959	38327	16491	2425	24549	9281	<i>Phtalates</i>	25	2511	423	9.7	160	61	46	1756	451
Bisphénol A	0.18	3	1	0.001	0.44	0.18	Bisphénol A	0.002	0.65	0.27	0.003	0.4	0.13	0.001	1	0.36
	Muscs							Muscs								
Galaxolide	18	58	35	6.9	48	23	Galaxolide	0.019	1.8	0.48	0.007	0.25	0.1	0.45	1.2	0.7
Tonalide	9.5	35	19	14	43	30	Tonalide	0.052	3.6	0.87	0.002	0.096	0.031	0.015	0.53	0.25
	Alkylphénols							Alkylphénols								
Octyl (OP)	0.24	1.5	0.97	1.4	7.5	3.6	Octyl (OP)	0.002	0.19	0.057	0.025	0.53	0.14	0.2	1.5	0.63
Nonyl (4 NP)	10	17	14	5.5	18	12	Nonyl (4 NP)	0.041	0.67	0.19	0.089	1.6	0.49	0.16	3.2	1.1
<i>Alkylphénols</i>	12	18	15	8.5	22	16	<i>Alkylphénols</i>	0.087	0.87	0.25	0.11	2	0.62	0.35	4.2	1.7
OP1EO	0.015	0.17	0.076	0.089	0.6	0.28	OP1EO	0.005	0.09	0.041	0.004	0.047	0.02	0.001	0.094	0.048
OP2EO	0.005	0.039	0.018	0.009	0.25	0.097	OP2EO	0.001	0.033	0.01	0.002	0.038	0.008	0.001	0.022	0.008
NP1EO	0.082	0.96	0.43	1.9	15	8	NP1EO	0.035	0.51	0.24	0.022	0.46	0.1	0.025	0.37	0.12
NP2EO	0.046	0.34	0.19	0.43	5.8	2.5	NP2EO	0.007	0.093	0.028	< 0.001	0.1	0.021	0.005	0.037	0.014
<i>Alkylphénols Ethoxylates</i>	0.17	1.3	0.71	2.4	21	11	<i>Alkylphénols Ethoxylates</i>	0.053	0.69	0.31	0.037	0.63	0.15	0.069	0.41	0.19
	HAP							HAP								
ACY	0.17	2.1	0.71	0.4	1.9	1.2	ACY	0.013	1.5	0.43	0.013	2.5	0.39	0.24	2.2	0.78
ACE	0.98	2	1.5	1.8	5.8	4	ACE	0.31	3	1.3	0.23	3.1	1.7	1.2	3.1	2
FLU	0.29	8.3	3.2	1.4	7.4	4.7	FLU	0.79	3.9	2.3	1.2	4.7	2.8	2.4	4.8	3.7
PHE	6.8	14	9	9.9	21	13	PHE	1.4	11	5.5	1.2	18	5.8	3.8	17	8.3
ANT	0.18	0.91	0.36	0.026	0.27	0.12	ANT	0.005	0.18	0.059	0.005	0.26	0.078	0.012	0.26	0.13
FTH	0.48	1.1	0.76	0.85	2	1.3	FTH	0.3	3.7	1.5	0.18	8	1.7	0.78	5.4	2
PYR	0.57	1.2	0.85	0.33	1.3	0.61	PYR	0.14	2.2	0.82	0.092	4.8	0.97	0.46	3.8	1.3
BaA	0.016	0.19	0.064	0.006	0.25	0.072	BaA	0.006	0.47	0.11	0.003	0.64	0.11	0.014	0.73	0.16
CHR	0.046	0.41	0.14	0.043	0.72	0.21	CHR	0.035	1.4	0.38	0.021	2	0.38	0.045	2.3	0.49
BbF	0.042	0.6	0.2	0.017	0.88	0.24	BbF	0.029	1.5	0.38	0.012	1.5	0.33	0.032	1.7	0.43
BkF	0.012	0.18	0.062	0.006	0.28	0.077	BkF	0.009	0.48	0.11	0.005	0.51	0.11	0.01	0.57	0.15
BaP	0.013	0.28	0.09	0.005	0.29	0.084	BaP	0.005	0.51	0.11	0.005	0.42	0.099	0.007	0.51	0.14
IcdP	0.023	0.44	0.15	0.01	0.54	0.16	IcdP	0.02	0.77	0.19	0.017	0.7	0.17	0.019	0.8	0.22
DahA	0.002	0.051	0.02	0.002	0.086	0.023	DahA	0.002	0.1	0.029	0.001	0.11	0.023	0.002	0.12	0.032
BghiP	0.035	0.5	0.18	0.013	0.6	0.16	BghiP	0.02	0.74	0.2	0.013	0.79	0.18	0.024	0.82	0.23
HAP	12	22	17	19	33	26	HAP	3.1	28	13	4	47	15	9.5	43	20
	Pesticides							Pesticides								
DEET	0.92	24	7.1	0.53	12	3.3	DEET	0.001	0.29	0.08	0.001	0.12	0.039	0.001	0.74	0.23
Cypermethrine	0.049	0.52	0.31	<0.001	0.59	0.28	Cypermethrine	0.048	0.29	0.19	<0.001	0.2	0.09	0.001	0.43	0.21
Deltamethrine	0.019	0.14	0.069	0.027	0.27	0.13	Deltamethrine	0.059	0.16	0.092	0.013	0.11	0.055	0.032	0.11	0.067
Lindane	0.068	0.9	0.38	0.12	3.4	1.7	Lindane	0.022	0.16	0.056	0.009	0.057	0.022	0.049	0.22	0.12

	Concentration en ng/m ³							Concentration en ng/m ³								
	Bureaux			Ecole				Industriel			Référence			Urbain		
	PCB							PCB								
PCB 28	0.022	0.073	0.044	0.27	2.1	0.68	PCB 28	0.006	0.09	0.021	0.001	0.015	0.007	0.011	0.039	0.025
PCB 52	0.063	0.15	0.1	0.49	2	0.96	PCB 52	0.005	0.14	0.037	0.002	0.017	0.006	0.017	0.05	0.031
PCB 77	0.02	0.033	0.027	0.21	1.5	0.45	PCB 77	0.005	0.043	0.02	< 0.001	0.008	0.003	0.011	0.061	0.023
PCB 81	0.008	0.016	0.012	0.13	0.87	0.26	PCB 81	0.004	0.029	0.012	0.001	0.005	0.002	0.006	0.023	0.012
PCB 101	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	PCB 101	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002
PCB 105	0.001	0.001	0.001	0.008	0.034	0.012	PCB 105	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.012	0.003
PCB 110	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	PCB 110	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.001
PCB 114	0.003	0.008	0.005	0.083	0.18	0.12	PCB 114	0.002	0.018	0.007	0.001	0.002	0.001	0.003	0.016	0.008
PCB 118	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	PCB 118	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002
PCB 123	0.004	0.009	0.006	0.051	0.096	0.068	PCB 123	0.001	0.01	0.005	0.001	0.003	0.001	0.005	0.097	0.015
PCB 126	< 0.001	0.003	0.001	0.024	0.043	0.031	PCB 126	< 0.001	0.004	0.002	< 0.001	0.001	0	0.001	0.006	0.003
PCB 138	0.002	0.005	0.003	0.034	0.061	0.044	PCB 138	0.002	0.007	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0.051	0.009
PCB 153	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	PCB 153	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.006	0.002
PCB 156	0.001	0.001	0.001	0.001	0.003	0.002	PCB 156	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.004	0.002
PCB 157	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	PCB 157	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.006	0.002
PCB 167	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	PCB 167	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.005	0.002
PCB 169	0.003	0.003	0.003	0.003	0.018	0.009	PCB 169	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003	0.11	0.013
PCB 180	0.002	0.01	0.003	0.002	0.002	0.002	PCB 180	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.002	0.002	0.006	0.002
PCB 189	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	PCB 189	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.006	0.005
PCB ind	0.12	0.25	0.19	1.2	5.7	2.3	PCB ind	0.023	0.29	0.097	0.012	0.047	0.023	0.057	0.39	0.12
PCB DL	0.023	0.032	0.027	0.13	0.26	0.18	PCB DL	0.022	0.042	0.028	0.02	0.022	0.021	0.023	0.065	0.034
PCB (somme des 18)	0.15	0.29	0.22	1.4	6.7	2.6	PCB (somme des 18)	0.047	0.33	0.13	0.034	0.072	0.045	0.083	0.46	0.16
HCB	0.005	0.48	0.14	0.095	1.6	0.37	HCB	0.14	0.24	0.16	0.12	0.19	0.14	0.15	0.27	0.2
PeCB	0.001	0.009	0.006	0.009	0.074	0.03	PeCB	0.036	0.081	0.058	0.031	0.1	0.059	0.08	0.18	0.12
	Retardateurs de flamme							Retardateurs de flamme								
PBDE 28	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	PBDE 28	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
PBDE 47	0.002	0.012	0.006	0.002	0.065	0.012	PBDE 47	0.001	0.003	0.002	0.001	0.14	0.014	0.001	0.005	0.002
PBDE 99	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	PBDE 99	0.007	0.007	0.007	0.007	0.053	0.01	0.007	0.007	0.007
PBDE 100	0.002	0.002	0.002	0.002	0.011	0.003	PBDE 100	0.002	0.002	0.002	0.002	0.3	0.028	0.002	0.002	0.002
PBDE 153	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	PBDE 153	0.005	0.005	0.005	0.005	0.022	0.007	0.005	0.005	0.005
PBDE 154	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	0.011	PBDE 154	0.011	0.011	0.011	0.011	0.026	0.012	0.011	0.011	0.011
PBDE 183	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	PBDE 183	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
PBDE 209	0.13	0.66	0.34	0.02	0.12	0.029	PBDE 209	0.02	0.02	0.02	0.02	0.087	0.026	0.02	0.04	0.022
PBDE	0.19	0.72	0.39	0.071	0.17	0.091	PBDE	0.07	0.072	0.071	0.07	0.65	0.12	0.07	0.09	0.073
HBCD	0.001	0.005	0.002	< 0.001	0.003	0.002	HBCD	< 0.001	0.004	0.002	< 0.001	0.005	0.001	0.001	0.004	0.002
	Conservateurs							Conservateurs								
Méthyl parabène	0.68	1.6	1.2	0.84	4.4	2.5	Méthyl parabène	0.18	0.93	0.47	0.15	1.5	0.45	0.26	2.3	0.82
Ethyl parabène	0.058	0.17	0.13	0.087	0.28	0.18	Ethyl parabène	0.007	0.032	0.016	0.003	0.051	0.017	0.008	0.067	0.022
Propyl parabène	0.086	0.55	0.22	0.11	0.38	0.22	Propyl parabène	0.001	0.021	0.006	0.001	0.009	0.003	0.002	0.014	0.007
Butyl parabène	0.008	0.11	0.035	0.034	0.15	0.077	Butyl parabène	< 0.001	0.011	0.003	< 0.001	0.007	0.002	0.002	0.008	0.004
Parabènes	0.92	2.2	1.5	1.3	5	2.9	Parabènes	0.19	1	0.49	0.17	1.5	0.48	0.28	2.4	0.85
Triclosan	0.022	0.086	0.048	0.013	0.026	0.02	Triclosan	0.001	0.01	0.004	< 0.001	0.009	0.004	0.005	0.031	0.013

ANNEXE 7 : Comparaison des études sur Paris, Amiens et Lille par famille et par typologie de sites





RETROUVEZ TOUTES
NOS **PUBLICATIONS** SUR :
www.atmo-hdf.fr

Atmo Hauts-de-France

Observatoire de l'Air
55, place Rihour
59044 Lille Cedex
Tél. : 03 59 08 37 30
contact@atmo-hdf.fr

