

RAPPORT D'ÉTUDE

16 juin 2011

N° INERIS - DRC-11-90685-06436-A

**Estimation de l'exposition aux retardateurs de  
flamme bromés dans un immeuble de bureaux –  
Couplage de mesures dans le sang, dans l'air et  
les poussières des bureaux**

**Convention EST-2007-52 / FLOCH-BARNEAUD**

**INERIS**

maîtriser le risque |  
pour un développement durable |



# **Estimation de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés dans un immeuble de bureaux – Couplage de mesures dans le sang et dans l'air et les poussières des bureaux**

**Client : Anses**

Personnes ayant participé à l'étude :

INERIS:

Adeline Floch-Barneaud (Unité Impact Sanitaire et Expositions),

Jérôme Beaumont, Claudine Chatellier, François Lestremeau, Karine Tack (Unité Innovation pour la mesure),

Hervé Adrien (Unité Ressources analytiques)

Bruno Brouard, Marc Durif, Fabrice Godefroy, Jessica Queron (Unité Milieux)

Cleo Tebby (Unité Modèles pour l'Ecotoxicologie et la Toxicologie),

Veolia Environnement Recherche et Innovation :

Claire Delahaye, Luc Mosqueron,

SEPIA SANTE :

Claire Ségala.

## PREAMBULE

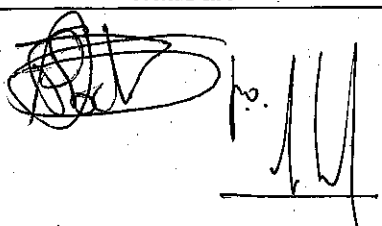


Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalents qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom	Adeline FLOCH-BARNEAUD Jessica QUERON	Céline BOUDET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur à l'unité « Impact sanitaire et expositions » Ingénieur à l'unité « Caractérisation des milieux »	Responsable de l'unité « Impact sanitaire et expositions »	Responsable du pôle « Risque et technologies durables »
Visa			

## RESUME

L'étude proposée par l'INERIS à l'ANSES dans le cadre de la convention EST-2007-52 a été motivée par les constats suivants :

- les polybromodiphényle éthers (PBDE), principaux retardateurs de flamme bromés (RFB) entrant dans la composition de nombreux produits manufacturés d'usage quotidien (ordinateurs, chaises en polyuréthane, automobiles, etc.), sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens ;
- si les PBDE sont des substances ubiquitaires et persistantes dans l'environnement, leur devenir (phénomènes de transformation) dans les médias environnementaux est mal connu ;
- l'exposition de la population générale aux PBDE reste à ce jour mal estimée, notamment en raison d'un manque de précision des méthodes d'estimation de l'exposition ;
- si l'alimentation est une voie d'exposition aux PBDE reconnue, de plus en plus d'études mettent en évidence le rôle également important de l'exposition aux poussières de l'air intérieur,
- à ce jour, une seule étude française a estimé l'exposition aux PBDE par des mesures sanguines et elle concerne les femmes enceintes,
- le niveau d'exposition aux PBDE dans les immeubles de bureaux n'est pas connu en France.

Dans ce contexte de connaissances lacunaires sur l'exposition de la population aux retardateurs de flamme, en particulier en France, le projet proposé par l'INERIS était une étude de faisabilité visant à mieux connaître pour les PBDE le continuum source-exposition-dose interne chez l'homme, en couplant, pour la première fois en France, des mesures des PBDE dans les poussières et l'air des bureaux et celles dans le sang de leurs occupants.

Le volet spécifique « mesures biologiques » de ce projet visait plus particulièrement à :

- mettre au point et valider la méthode de dosage des PBDE dans le sang ;
- tester l'acceptabilité et la faisabilité des prélèvements ;
- tester l'acceptabilité et la qualité de remplissage des questionnaires sur les environnements professionnel et privé et les habitudes alimentaires ;
- réaliser une estimation des niveaux d'exposition ou d'imprégnation aux PBDE parmi un échantillon de personnes travaillant dans des bureaux ;
- apporter des premiers éléments d'interprétation en termes de risques sanitaires ;
- évaluer la faisabilité d'une étude d'imprégnation sur un plus large échantillon.

Coordinateur et promoteur du projet d'étude, l'INERIS a réalisé ces travaux en partenariat avec Veolia Environnement Recherche et Innovation et le bureau d'étude SEPIA Santé, en tant qu'investigateurs. Un comité de pilotage regroupant des membres des trois équipes a été constitué et s'est réuni à trois reprises durant le projet.

Les phases préliminaires de synthèse bibliographique, de développement et de mises au point analytiques ainsi que les dosages des échantillons prélevés ont été réalisés par l'INERIS. Le montage et la mise en œuvre de la campagne de

prélèvements dans les bureaux et l'analyse des résultats ont été réalisés par les trois partenaires.

Après une analyse bibliographique, la première phase du projet a consisté en la mise au point des méthodes de prélèvement et d'analyse des PBDE pour plusieurs matrices.

Onze congénères ont été recherchés : BDE1, BDE12, BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209. L'originalité de cette étude repose sur la prise en compte de congénères qui n'ont jamais été recherchés dans le cadre de la biosurveillance environnementale, notamment les plus faiblement bromés : le BDE1 (mono-BDE) et le BDE12 (di-BDE). Ces PBDE dits « légers » donc à faible nombre d'atomes de brome, peuvent résulter de la débromation des autres congénères. Le BDE206 (nona-BDE) est également mesuré, il est le produit de débromation le plus fréquent du BDE209. Dans le sang, les résultats sont exprimés en ng/g de sérum.

Parallèlement, une méthode de prélèvement de poussières déposées par essuyage de plaques artificielles a été développée et utilisée dans cette étude. Les prélèvements par aspirateur utilisés plus couramment dans les domiciles sont moins pratiques dans les bureaux (nuisances) et moins pertinents en termes d'exposition (hauteur d'inhalation, contact bras/mains/bouche). Des plaques de 100 cm<sup>2</sup>, de même nature que celles du mobilier des bureaux investigués ont été essuyées par lingettes. L'essuyage sur les armoires de bureau a également été réalisé. Les avantages de cette méthode sont la rapidité et la discrétion des prélèvements, ainsi que la représentativité en termes d'exposition (mesures à hauteur d'inhalation et non au sol). Les inconvénients sont l'absence de possibilité de connaître le volume de poussières prélevées (les lingettes sont directement extraites) et donc l'expression des quantités uniquement en masse de PBDE par unité de surface.

Pour les prélèvements aériens, après une étude bibliographique et des tests de faisabilité, deux approches ont été retenues : prélèvements actifs et passifs. Les prélèvements actifs ont été réalisés pendant 48 heures à l'aide de préleveurs MicroVol® sur un filtre quartz suivi d'une cartouche SUPELCO® composée de mousses en polyuréthane et d'une résine. Les prélèvements passifs ont été effectués par installation d'un échantillonneur en inox contenant une mousse en polyuréthane à 2 m de hauteur pendant toute la durée de la campagne de prélèvement, soit 28 jours.

La seconde phase du projet a consisté en une campagne de mesures in situ réalisée en novembre 2010 parmi les employés d'un immeuble de bureaux situé en Ile de France. Trente et un volontaires (17 femmes et 14 hommes) ont participé à l'étude. Le protocole d'étude reposait sur la mise en œuvre simultanée de mesures de PBDE dans le sang et dans les bureaux des volontaires (dans l'air et les poussières déposées sur les surfaces), ainsi que sur des questionnaires d'enquêtes.

L'étude incluant des prélèvements sanguins entrainé dans le cadre des études de recherche biomédicale dont les dispositions sont incluses dans la loi du 9 août 2004 relative à la politique de santé publique et consolidées dans le code de la santé publique (Livre I, Titre II). Le projet a donc été soumis :

- au Comité de Protection des Personnes (CPP) et a obtenu un avis favorable le 15 juillet 2010.
- à l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé (AFSSAPS) et a obtenu un avis favorable le 30 août 2010.

Après recueil individuel des consentements éclairés, les prélèvements sanguins ont été réalisés sur le lieu de travail des volontaires par une infirmière. Les participants ont

également répondu à un certain nombre de questions sur leurs habitudes de transport, leur habitat et leur alimentation.

Le recueil des poussières déposées dans les bureaux des participants (24 bureaux) a été réalisé par essuyage de la surface de plaques de 100 cm<sup>2</sup> de même nature que celle des mobiliers des bureaux étudiés, disposées spécifiquement pour les besoins de l'étude à une hauteur de 1,80 m ; les poussières déposées ont également été recueillies par essuyage sur les armoires présentes dans les bureaux. Pour les plaques et les armoires, les poussières ont été recueillies après un mois de dépôt (consignes d'absence de nettoyage sur les surfaces étudiées durant la période d'étude). Les prélèvements passifs ont duré 28 jours dans tous les bureaux des participants et les prélèvements actifs, se sont tenus le week-end, dans 12 des bureaux étudiés.

Le protocole d'étude a été globalement très bien accepté par l'ensemble des volontaires. Les résultats indiquent que la somme des PBDE mesurés dans le sang des volontaires est comprises entre 0,2 et 12,5 ng/g de sérum (moyenne = 2 ng/g de sérum), soit en considérant un taux moyen de lipides dans le sérum de 0,6%, une moyenne de 333 ng/g<sub>lipid</sub>. Pour la plupart des congénères recherchés, les valeurs sont du même ordre de grandeur que dans les autres études européennes et en particulier dans la seule étude française ayant recherché ces substances dans le serum [Antignac, 2009]. Les échantillons sanguins contiennent majoritairement du BDE209, congénère le plus utilisé actuellement du fait de la réglementation européenne en vigueur sur l'utilisation des PBDE.

Les masses de PBDE dans les poussières déposées sont comprises entre 1,2 et 19,3 ng/100cm<sup>2</sup> (pour le mois de dépôt). Dans l'air des bureaux, les concentrations en PBDE sont comprises entre 2,8 et 26,9 ng/m<sup>3</sup> pour les prélèvements actifs et entre 0,2 et 2 ng/m<sup>3</sup> pour les prélèvements passifs. Les résultats obtenus par les deux méthodes de prélèvement ne sont pas corrélés. Ceci peut être dû à la taille de particules prélevées par ces deux systèmes, aux durées de prélèvements différentes (1 mois pour le passif et 48h pour l'actif) et aux différences d'activité en semaine et le week-end.

Même si les études sont peu nombreuses, limitant la comparaison, les concentrations mesurées dans l'air (actif et passif) dans les bureaux investigués au cours de ce projet sont inférieures à celles mesurées dans des bureaux aux USA et du même ordre de grandeur que celles mesurées dans des bureaux au Royaume-Uni (comparaison limitée au BDE47 et BDE99). Les concentrations dans les bureaux investigués sont globalement supérieures aux concentrations mesurées par les mêmes méthodes dans des logements, ce qui est en accord avec Harrads *et al.* Par ailleurs, cette étude a permis de démontrer l'importance de mesurer les PBDE légers tels que les 1 et 12, les plus volatils, qui ont été retrouvés dans les prélèvements d'air et auxquels les individus peuvent être exposés par inhalation. Les incertitudes associées aux mesures de ces deux BDE peu bromés sont toutefois importantes.

Malgré la taille limitée de l'échantillon étudié, l'analyse statistique des résultats suggère quelques tendances. Elles sont les suivantes, pour la population concernée par l'étude (sélection sur la base du volontariat, non extrapolable à l'ensemble de la population et des immeubles de bureaux) et dans la limite du nombre d'individus et de bureaux inclus :

- une absence de lien significatif entre les concentrations totales en PBDE mesurées dans l'air et les poussières déposées des bureaux investigués et les concentrations sanguines de leurs occupants ; toutefois, lorsque l'on exclut les deux composés les plus légers et les plus volatils (BDE1 et BDE12), on

observe un lien significatif entre les concentrations totales en PBDE dans l'air (prélèvements actifs) et dans le sang,

- des concentrations significativement plus élevées chez les hommes que chez les femmes,
- les transports pourraient impacter les concentrations sanguines en certains congénères, mais cette influence reste difficile à estimer ;
- la consommation de poisson gras est significativement liée aux concentrations sanguines.

Pour la période de prélèvement et les bureaux investigués, l'exposition par inhalation au BDE209 pendant les heures de travail, considérée seule, ne présente pas de risques sanitaires inacceptables (effets sur la thyroïde). Ces sources et voies d'exposition ne sont toutefois pas les seuls vecteurs d'exposition au BDE209. En outre, les PBDE constituent un mélange de congénères et pour la plupart, notamment les plus légers, il n'existe pas de valeur toxicologique de référence (VTR) permettant d'estimer les risques.

En conclusion, ce projet a montré la faisabilité d'une campagne de mesures environnementales et sanguines chez des employés de bureaux. Au regard des résultats de cette étude exploratoire, il apparaît pertinent d'orienter le protocole vers d'autres sources d'exposition que les bureaux, notamment les transports ou l'alimentation (consommation de poisson). Par exemple, des mesures dans l'habitacle des différents moyens de transport des volontaires de cette étude ou d'une autre population si besoin, permettraient de mieux connaître leur impact sur l'imprégnation aux PBDE, notamment leur rôle éventuel sur les concentrations en certains congénères. En outre, l'étude laissant apparaître un impact de la consommation de poissons gras, bien qu'elle n'ait pas été dimensionnée pour étudier le rôle de l'alimentation sur la charge corporelle en PBDE, il serait pertinent de réaliser sur la même population, ou une autre, une étude abordant la question de l'alimentation de manière plus précise (quantités consommées d'après photos, suivi des consommations pendant 1 mois, etc.). La mesure des lipides dans le sérum de chaque individu pourrait également être ajoutée.

Enfin, l'utilisation des PBDE étant progressivement abandonnée, des études visant certains retardateurs de flammes bromés de remplacement pourraient être envisagées tel que l'hexabromocyclodécane (HBCD), le decabromodiphényléthane (DBDPE) ou le bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane (BTBPE).



## TABLE DES MATIÈRES

<b>1. INTRODUCTION.....</b>	<b>16</b>
1.1 Contexte de l'étude .....	16
1.2 Objectifs de l'étude .....	16
1.3 Montage des partenariats .....	17
1.4 Cadre réglementaire et autorisations .....	17
<b>2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE SUR LES PBDE .....</b>	<b>18</b>
2.1 Présentation des PBDE .....	18
2.2 Eléments de toxicocinétique et de toxicologie.....	21
2.3 Présence et devenir dans l'environnement .....	23
2.4 Sources d'exposition humaine .....	25
2.5 Données de biomonitoring chez l'Homme.....	26
<b>3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE SUR LES MODES DE PRELEVEMENTS DES PBDE (AIR ET POUSSIÈRES) .....</b>	<b>27</b>
3.1 Prélèvements actifs de l'air .....	27
3.2 Prélèvements passifs de l'air : .....	29
3.3 Prélèvements surfaciques.....	30
<b>4. OUTILS ET METHODES .....</b>	<b>31</b>
4.1 Choix de la population d'étude.....	31
4.2 Choix des congénères retenus pour l'étude.....	31
4.3 Prélèvements sanguins et analyse des PBDE .....	33
4.3.1 Campagne de prélèvements sanguins .....	33
4.3.2 Transport et conservation des échantillons .....	33
4.3.3 Analyse des PBDE dans le sang.....	34
4.4 Les méthodes de prélèvements d'air et poussières .....	41
4.4.4 La conservation et le transport des échantillons.....	42
4.4.5 L'analyse des PBDE dans l'air et les poussières.....	42
4.5 Les questionnaires d'exposition .....	44
4.6 Autres informations .....	44

4.7 Les méthodes statistiques d'interprétation des résultats .....	44
4.7.1 Outils statistiques utilisés.....	44
4.7.2 Calcul de la somme des congénères mesurés .....	45
4.7.3 Cas des valeurs inférieures aux limites de détection ou quantification	45
4.7.4 Prise en compte des outliers .....	45
<b>5. RESULTATS .....</b>	<b>47</b>
5.1 Description des bureaux investigués et de l'occupation des locaux.....	47
5.2 Description de la population incluse (volontaire).....	50
5.2.1 Caractéristiques personnelles .....	50
5.2.2 Occupation des bureaux.....	50
5.2.3 Mode de transport.....	50
5.2.4 Caractéristiques du domicile des participants.....	50
5.2.5 Alimentation .....	51
5.2.6 Synthèse de l'analyse descriptive.....	51
5.3 Concentrations en PBDE dans le sang .....	54
5.3.1 Description des concentrations sanguines mesurées.....	54
5.3.2 Corrélation entre les concentrations sanguines des différents congénères.....	57
5.3.3 Présentation des concentrations de PBDE sanguins par bureau .....	58
5.3.4 Identification des outliers .....	59
5.4 Concentrations en PBDE dans l'air et les poussières .....	60
5.4.1 Description de la distribution de chaque congénère selon les supports	60
5.4.2 Description des sommes de PBDE.....	68
5.4.3 Comparaison des quantités des différents congénères, par type de support de prélèvement .....	69
5.4.4 Comparaison des résultats obtenus sur les différents supports de prélèvement.....	72
5.4.5 Comparaison des masses de PBDE entre les différents types de prélèvements .....	76
5.4.6 Identification des outliers .....	78
5.5 Relations entre les caractéristiques des bureaux et les masses prélevées....	79
5.6 Les déterminants de l'exposition .....	82
5.6.1 Les caractéristiques des individus .....	82
5.6.2 L'occupation des bureaux.....	83
5.6.3 L'habitation .....	84
5.6.4 Les transports.....	85
5.6.5 L'alimentation .....	86
<b>6. DISCUSSION .....</b>	<b>87</b>
6.1 PBDEs dans le sang .....	87

6.2 PBDE dans l'air des bureaux .....	88
6.3 PBDE dans les poussières déposées .....	93
6.4 Facteurs pouvant influencer les concentrations dans le sang.....	95
6.5 Conséquences en termes de risques sanitaires par inhalation .....	96
<b>7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>98</b>
<b>8. REFERENCES.....</b>	<b>101</b>
<b>9. LISTE DES ANNEXES .....</b>	<b>108</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Nomenclature usuelle des PBDEs (Kinani, 2007) complété par l'INERIS.....	19
Tableau 2 : Compositions chimiques des trois mélanges commerciaux de PBDE utilisés dans l'industrie des polymères (Kinani, 2007).....	20
Tableau 3 : Utilisation des retardateurs de flamme PBDE (INERIS, 2006b).....	21
Tableau 4 : Congénères recherchés dans le sang dans les études européennes.....	27
Tableau 5 : Caractéristiques des prélèvements actifs d'air dans la littérature.....	28
Tableau 6 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement actif de l'air.....	28
Tableau 7 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement passif de l'air.....	30
Tableau 8 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement surfacique.....	30
Tableau 9 : Liste des congénères retenus pour l'étude.....	32
Tableau 10 : Temps de prélèvement par préleveur lors du dopage dynamique.....	37
Tableau 11 : Test de répétabilité des mousses PUF.....	38
Tableau 12 : Fréquences de consommations alimentaires déclarées.....	51
Tableau 13 : Synthèse des réponses au questionnaire pour les variables qualitatives et fréquentielles.....	51
Tableau 14 : Description des concentrations sanguines en PBDE (ng/g de sérum).....	54
Tableau 15 : Corrélation de Spearman entre les différents congénères.....	58
Tableau 16 : Résultats par congénère de PBDE étudiés par prélèvements actifs (compartiment air) (en ng/m <sup>3</sup> ).....	61
Tableau 17 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements passifs (compartiment air) (en ng).....	63
Tableau 18 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une plaque artificielle (compartiment poussières) (en ng/100cm <sup>2</sup> ).....	65
Tableau 19 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une armoire (compartiment poussières) (en ng/100cm <sup>2</sup> ).....	67
Tableau 20 : Corrélations de Spearman entre les congénères de PBDE dans l'air (prélèvements actifs).....	70
Tableau 21 : Corrélation de Spearman entre les PBDEs et PBDEs2.....	77
Tableau 22 : Analyse de variance sur les paramètres de température et de ventilation pour expliquer les masses sur les armoires.....	80
Tableau 23 : Concentrations en PBDEs selon le sexe (ng/g sérum).....	82
Tableau 24 : Résultat d'une analyse de variance sur le mode de transport (outliers inclus).....	85
Tableau 25 : Résultat de l'analyse de variance sur habitudes alimentaires.....	86
Tableau 26 : Comparaison des concentrations en PBDE dans le sang dans quelques études européennes (médiane(min-max)).....	88
Tableau 27 : Congénères recherchés dans le sang dans les études européennes.....	88
Tableau 28 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement actif de l'air intérieur (médiane (min-max)), en ng/m <sup>3</sup> .....	90
Tableau 29 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement actif de l'air :.....	91
Tableau 30 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement passif de l'air en environnement intérieur (médiane (min-max)), en ng.....	92
Tableau 31 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement passif de l'air.....	93

Tableau 32 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement surfacique par essuyage en air intérieur (médiane (min-max)), en ng .....	94
Tableau 33 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement surfacique .....	95
Tableau 34 : Résultats des tests statistiques effectués sur les limites de quantification.....	121

## LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure chimique des PBDEs, $x + y = 1$ à 10 (Kinani, 2007) .....	19
Figure 2 : Echantillonneur passif d'air ambiant .....	29
Figure 3 : Préleveur MicroVol .....	35
Figure 4 : Préleveur MCZ .....	35
Figure 5 : Cartouche PUF/XAD2/PUF avec adaptation INERIS pour connexion au Microvol .....	36
Figure 6 : Cartouche ChemComb® .....	36
Figure 7 : Boîtes à moustache des résultats, par congénère de PBDE étudié, des prélèvements passifs réalisés en parallèle .....	38
Figure 8 : Zoom de la Figure 7 .....	39
Figure 9 : Plaque développée par l'INERIS pour échantillonner les poussières « fraîches » .....	41
Figure 10 : Zoom sur les zones d'éluion du BDE1 et 12 dans l'analyse d'échantillon par prélèvement passif .....	43
Figure 11 : Répartition du nombre de bureaux par typologie .....	47
Figure 12 : Répartition des typologies de bureaux par étage .....	48
Figure 13 : Répartition des typologies de bureaux en fonction de l'orientation .....	48
Figure 14 : Répartition des surfaces de bureaux par typologie .....	49
Figure 15 : Répartition des typologies de bureau par CTA .....	49
Figure 16 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés, des prélèvements sanguins .....	55
Figure 17 : Zoom sur la Figure 16 .....	55
Figure 18 : Histogrammes de répartition des différents congénères (en ng/g de sérum) .....	56
Figure 19 : Histogramme de répartition des sommes de PBDEs (en ng/g de sérum) .....	57
Figure 20 : Résultats en somme des PBDE étudiés dans les prélèvements sanguins (ng/g de sérum) par bureau (numérotés aléatoirement) et par personne .....	59
Figure 21 : Identifications des outliers pour les différents congénères (dans le sérum) .....	60
Figure 22 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements actifs (compartiment air) .....	62
Figure 23 : Zoom sur la .....	62
Figure 24 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements passifs (compartiment air) .....	64
Figure 25 : Zoom sur la Figure 24 .....	64
Figure 26 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une plaque artificielle (compartiment poussières) .....	66
Figure 27 : Zoom sur la Figure 26 .....	66
Figure 28 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une armoire (compartiment poussières) .....	68
Figure 29 : Zoom sur la Figure 28 .....	68
Figure 30 : Histogrammes de répartition des PBDEs sur les différents supports .....	69
Figure 31 : Relation entre les masses de BDE99 et BDE100 et entre les masses de BDE209 et BDE206 dans les prélèvements passifs d'air (ng) .....	71

Figure 32 : Relation entre les quantités de BDE209 et BDE206 dans les poussières déposées sur plaques (BDE209LA et BDE206LA en ng/100cm <sup>2</sup> ).....	72
Figure 33 : Profils des PBDEs et PBDEs2 prélevés par compartiment étudié .....	74
Figure 34 : Comparaison des résultats obtenus dans les poussières déposées et les prélèvements passifs d'air (durée de prélèvement 1 mois).....	75
Figure 35 : Comparaison des concentrations en PBDEs totaux par bureau (numérotés aléatoirement) selon la surface essuyée .....	76
Figure 36 : Courbe des quantités de BDE100 prélevé par les méthodes : active (BDE100 AFC en ng/m <sup>3</sup> ) et passive (BDE100P en ng).....	78
Figure 37 : Identification des outliers pour les PBDEs sur les différents supports .....	79
Figure 38 : PBDEs dans les poussières sur plaques entre les étages (sans les outliers).....	81
Figure 39 : Concentrations en PBDEs par sexe (ng/g sérum) .....	83
Figure 40 : PBDEs2 sanguin en fonction de PBDEs2 dans l'air (prélèvement actif).....	84
Figure 41 : Concentrations en PBDEs totaux selon la fréquence de consommation de poissons gras .....	87

## GLOSSAIRE

**Biomarqueur d'exposition :** dose interne et dose biologique effective correspondent aux premières étapes du processus de réponse de l'organisme induite par la pénétration d'une substance chimique dans l'organisme.

**Biosurveillance :** Ensemble de méthodes utilisées pour détecter et mesurer la concentration des polluants ou de leurs métabolites au sein des différents niveaux de l'organisation biologique.

**Incertitude de la mesure :** la valeur absolue du paramètre caractérisant la dispersion des valeurs quantitatives attribuées à un résultat, sur la base des informations utilisées (DIRECTIVE 2009/90/CE du 31 juillet 2009).

**Limite de détection :** Signal de sortie ou valeur de concentration au-delà desquels il est permis d'affirmer avec un certain degré de confiance qu'un échantillon est différent d'un échantillon témoin ne contenant pas l'analyte concerné (DIRECTIVE 2009/90/CE du 31 juillet 2009).

**Limite de quantification :** Un multiple donné de la limite de détection pour une concentration de l'analyte qui peut raisonnablement être déterminée avec un degré d'exactitude et de précision acceptable. La limite de quantification peut être calculée à l'aide d'un étalon ou d'un échantillon appropriés, et peut être obtenue à partir du point le plus bas sur la courbe d'étalonnage, à l'exclusion du témoin (DIRECTIVE 2009/90/CE du 31 juillet 2009).

**Outlier :** Observation numériquement éloignée des autres données de la distribution.

**Plaque :** Supports de dépôt de poussières de 100 cm<sup>2</sup> utilisés pour le prélèvement de poussières.

**Système Vacutainer® :** Le système BD Vacutainer® est un système de prélèvement clos, stérile et sous-vide. Il permet le prélèvement, la conservation et le transport des échantillons biologiques dans des conditions optimales en vue d'une analyse de biologie. Il réduit les variables préanalytiques améliorant ainsi la fiabilité des analyses. Il permet aux utilisateurs de travailler dans des conditions optimales d'hygiène et de sécurité. Le Système BD Vacutainer® pour le prélèvement de sang veineux est un système comprenant 3 parties indissociables : le dispositif permettant l'abord veineux : aiguille, unité à prélèvement ou adaptateur, le corps de prélèvement qui va venir guider le tube BD Vacutainer® pendant le prélèvement, les tubes BD Vacutainer®.

**Retardateurs de flamme :** Agents chimiques utilisés pour améliorer le comportement au feu des matériaux combustibles. Ce terme décrit une fonction et non une classe de produits chimiques.



## ACRONYMES

ADELFF : Association des Epidémiologistes de Langue Française,

ADEREST : Association pour le Développement des Études et Recherches Épidémiologiques en Santé Travail,

AFSSA : Agence française de sécurité sanitaire des aliments Agence française de sécurité sanitaire des aliments (aujourd'hui ANSES),

AEEMA : Association pour l'Étude de l'Épidémiologie des Maladies Animales,

ASTM : American Society for Testing and Materials,

CG/SM : chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse,

CNIL : Commission nationale de l'informatique et des libertés,

DGAL : Direction générale de l'alimentation,

EPA: Environmental Protection Agency,

EPITER : Association pour le Développement de l'Epidémiologie de Terrain

LQ : Limite de quantification

ND : Non détecté

PM10 : Particules en suspension dans l'air dont le diamètre est inférieur à 10 µm,

DBDE (ou Déca-BDE) : décabromodiphényle éther

di-BDE : dibromodiphényle éther

HeBDE : heptabromodiphényle éther

Mono-BDE : monobromodiphényl éther

OBDE : octabromodiphényle éther

PBDE : polybromodiphényle éther

PeBDE : pentabromodiphényle éther

RFB : retardateurs de flamme bromés

TéBDE : tétrabromodiphényle éther

PBDEs : somme des PBDE basée sur la somme des congénères recherchés suivants : BDE1, BDE12, BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209.

PBDEs2 : somme des PBDE basée sur la somme des congénères recherchés suivants : BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209.

# **1. INTRODUCTION**

## **1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE**

L'étude proposée dans le cadre de la convention EST-2007-52 a été motivée par les constats suivants :

- les PolyBromoDiphényle Ethers (PBDE), principaux retardateurs de flamme bromés (RFB) entrant dans la composition de nombreux produits manufacturés d'usage quotidien (ordinateurs, chaises en polyuréthane, automobiles, etc.), sont suspectés d'être des perturbateurs endocriniens ;
- si les PBDE sont des substances ubiquitaires et persistantes dans l'environnement, leur devenir (phénomènes de transformation) dans les médias environnementaux est mal connu ;
- l'exposition de la population générale aux PBDE reste à ce jour mal estimée, notamment en raison d'un manque de précision et de méthodes adaptées d'estimation de l'exposition ;
- si l'alimentation est une voie d'exposition aux PBDE reconnue, de plus en plus d'études mettent en évidence le rôle important également de l'exposition aux poussières intérieures,
- à ce jour, une seule étude française concerne l'exposition aux PBDE estimée par mesures sanguines et elle concerne les femmes enceintes,
- le niveau d'exposition aux PBDE dans les immeubles de bureaux n'est pas connu en France.

## **1.2 OBJECTIFS DE L'ETUDE**

Dans un contexte de connaissances lacunaires sur l'exposition de la population générale aux retardateurs de flamme, en particulier en France, le projet vise à définir une méthode intégrée d'estimation de l'exposition aux PBDE chez des personnes sédentaires, travaillant notamment sur ordinateur, dans des immeubles de bureaux basée sur :

- le dosage de ces composés (biomarqueurs d'exposition) dans le sang,
- une mesure de la contamination de l'air et des poussières déposées de bureaux (mesures environnementales).

Il vise à mieux connaître pour les PBDE le continuum source-exposition-dose interne chez l'homme, en couplant des mesures des PBDE dans les poussières et l'air des bureaux et dans le sang de leurs occupants.

Le volet spécifique « mesures biologiques » de ce projet doit permettre plus particulièrement de :

- mettre au point et valider la méthode de dosage des PBDE dans le sang,
- tester la faisabilité et l'acceptabilité des différents prélèvements,
- tester l'acceptabilité et la qualité de remplissage des questionnaires sur les environnements professionnel et privé et les habitudes alimentaires,

- réaliser une estimation des niveaux d'exposition ou d'imprégnation aux PBDE parmi un échantillon de personnes travaillant dans des bureaux ;
- apporter des éléments d'interprétation en termes de risques sanitaires ;
- évaluer la faisabilité d'une étude d'imprégnation sur un plus large échantillon.

### **1.3 MONTAGE DES PARTENARIATS**

Coordinateur et promoteur de ce projet, l'INERIS a réalisé les travaux d'étude en partenariat avec Veolia Environnement Recherche et Innovation (VERI) et le bureau d'étude Sépia Santé, tous deux investigateurs du projet (cf. annexe 1).

Un comité de pilotage regroupant trois membres de l'INERIS, deux de Veolia et un médecin épidémiologiste de Sépia-Santé a été constitué et s'est réuni à trois reprises.

L'étude incluant des prélèvements sanguins, et imposant de ce fait la présence d'un médecin investigateur inscrit à l'ordre de médecins dans l'étude, l'INERIS a mis en place un partenariat avec le médecin épidémiologiste du bureau d'étude Sépia Santé.

Le Pôle Evaluation et Veille Sanitaire de VERI a été sollicité pour la recherche et la mise à disposition d'un immeuble de bureaux situé en Ile de France et répondant à des critères d'inclusion définis par l'INERIS. L'organisation de la campagne de prélèvements et sa mise en œuvre ont été partagés entre l'INERIS et VERI. Un contrat de coopération a été signé entre l'INERIS et Veolia Environnement en octobre 2010.

### **1.4 CADRE REGLEMENTAIRE ET AUTORISATIONS**

L'étude impliquant des prélèvements biologiques, elle entre dans le cadre des études de recherche biomédicale dont les dispositions sont incluses dans la loi du 9 août 2004 relative à la politique de santé publique et consolidées dans le code de la santé publique (Livre I, Titre II)<sup>1</sup>. Le projet a donc été soumis :

- au Comité de Protection des Personnes (CPP) et a obtenu un avis favorable le 15 juillet 2010 (cf. annexe 3).
- à l'agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (AFSSAPS) et a obtenu un avis favorable le 30 août 2010 (cf. annexe 3).

La campagne de prélèvements de sang et les manipulations en laboratoire ont été couvertes par une assurance biomédicale souscrite spécialement pour ce projet par l'INERIS. Un engagement de conformité a été passé avec la CNIL par le médecin investigateur pour les traitements de données de recherches biomédicales (N° enregistrement 1423840). L'ensemble du projet a été réalisé dans le respect des dispositions concernant la Déontologie et les Bonnes Pratiques en Épidémiologie définies dans les Recommandations adoptées

---

<sup>1</sup> Révision de la loi Huriets du 20 décembre 1988

conjointement par l'A.D.E.L.F., l'A.E.E.M.A., l'A.D.E.R.E.S.T. et EPITER<sup>2</sup>", ayant reçu l'agrément de la C.N.I.L. et du Conseil national de l'Ordre des Médecins.

## **2. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE SUR LES PBDE**

### **2.1 PRESENTATION DES PBDE**

Les **retardateurs de flamme bromés** (RFB) constituent l'une des principales familles d'ignifugeants. Ils sont incorporés dans une vaste gamme de produits de consommation pour assurer une protection contre le feu : matières plastiques d'appareils électriques (ordinateurs, télévisions...), circuits électroniques, mousses de polyuréthane, matériaux de capitonnage (domestiques, industriels) et de construction, intérieurs de voitures et d'avions, isolants de fils et de câbles, ainsi que dans certains textiles et tissus d'ameublement.

Parmi les RFB, quatre types de composés peuvent être distingués : le tétrabromobisphénol A (TBBPA), l'hexabromocyclododécane (HBCD), les **polybromodiphényle éthers (PBDE)**, et les polybromobiphényles (PBB), ces derniers étant interdits en Europe et n'étant plus produits depuis 2000 (AFSSA, 2006, Santé Canada 2004a; Environnement Canada 2007).

En 2003, la production mondiale de RFB s'élevait à environ 200 000 tonnes, dont près de 60 % sous forme de TBBPA, plus de 30 % sous forme de PBDE et 5 à 10 % sous forme d'HBCD (Santé Canada 2004a; AFSSA 2006). Les PBDE servent surtout d'ignifuges « additifs » dans la fabrication des produits manufacturés (résines de polymères et plastiques). Contrairement aux RFB « réactifs » qui sont liés structurellement à la matrice des matériaux traités dans lesquels ils sont incorporés (ex : TBBPA), les PBDEs sont physiquement intégrés aux matériaux ; par conséquent, ils sont plus susceptibles de migrer dans la matrice de polymère et d'en être expulsés (AFSSA 2006; Courtois 2006). C'est pourquoi, au regard des possibilités de relarguage des différentes familles de RFB et de leurs volumes d'utilisation, la suite de ce projet sera ciblée uniquement sur les PBDE.

Les PBDE comprennent 209 congénères (cf. Tableau 1). La nomenclature usuelle les désigne par un nombre qui renseigne sur le degré de bromation et sur la position des atomes de brome sur les cycles benzéniques (Figure 1).

Ils ont pour structure commune un squelette diphényle éther où chaque cycle aromatique est substitué par 0 à 5 atomes de brome (AFSSA 2006; Environnement Canada 2006). Les 209 congénères de PBDE peuvent être divisés en 10 groupes d'homologues en fonction du degré de bromation : de 1 (mono-BDE) à 10 atomes de brome (déca-BDE ou DBDE) (Birnbaum and Cohen Hubal 2006). On distingue schématiquement les PBDE légers (molécules à moins de sept bromes) et les PBDE lourds (huit bromes et plus) ; si les congénères de plus faible poids moléculaire sont moins abondamment produits, ils sont plus toxiques que les congénères les plus lourds (AFSSA 2006; Environnement Canada 2006).

---

<sup>2</sup> ADELFF : Association des Epidémiologistes de Langue Française, AEEMA : Association pour l'Étude de l'Épidémiologie des Maladies Animales, ADEREST : Association pour le Développement des Études et Recherches Épidémiologiques en Santé Travail EPITER : Association pour le Développement de l'Epidémiologie de Terrain



d'autres congénères (Birnbaum and Cohen Hubal 2006; INERIS 2006, Kinani, 2007).

Les 3 principaux mélanges commerciaux sont le pentabromodiphényléther (PeBDE<sup>3</sup>), l'octabromodiphényléther (OBDE<sup>4</sup>) et le décabromodiphényléther (DBDE<sup>5</sup>) (Environnement Canada 2004; INERIS 2006). La composition globale des mélanges commerciaux est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Compositions chimiques des trois mélanges commerciaux de PBDE utilisés dans l'industrie des polymères (Kinani, 2007)

Nom du mélange	Proportions relatives des congénères constituant le mélange (%)						
	Tétra BDE (BDE 47)	Penta BDE (BDE 99)	Hexa BDE (BDE 138 + 153)	Hepta BDE (BDE 183)	Octa BDE (BDE 205)	Nona BDE (BDE 207)	Déca BDE (BDE 209)
«Penta-BDE»	33,7	54,6	11,7				
«Octa-BDE»			5,5	74,9	3,6	13,9	2,1
«Déca-BDE»						3,0	97,0

Les congénères avec moins de 4 atomes de brome sont rarement rencontrés dans les mélanges commerciaux (Birnbaum and Cohen Hubal 2006)<sup>6</sup>.

Depuis 2004<sup>7</sup>, le pentaBDE et l'octaBDE sont interdits en Europe suite à des évaluations scientifiques européennes (AFSSA 2006; INERIS 2006a, directive 72003/11/CE). De plus, l'Union Européenne, dans la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances, 2002/95/EC) sur la restriction des substances chimiques dangereuses dans les équipements électriques et électroniques, limite la concentration maximale des PBDE. Ce règlement a fait l'objet d'un amendement spécifique (décision 2005/747/CE) en 2005, limitant la concentration des PBDE à 0,1 % en poids.

Cette directive indique que certains composés peuvent être exemptés de telles restrictions si leur élimination ou substitution n'est pas techniquement possible. Le DBDE a ainsi été exempté dans un premier temps suite à une évaluation des risques au niveau européen. Toutefois, ces décisions sont régulièrement revues et depuis 2008, le DBDE est interdit dans les produits électriques et électroniques suite à une décision de la Cours de Justice Européenne, mais reste utilisé dans

<sup>3</sup> Le PeBDE est surtout un mélange de PeBDE, TeBDE et HeBDE, mais on y trouve aussi des traces d'HpBDE et de TriBDE [1, 9, 10].

<sup>4</sup> L'OBDE est un mélange contenant surtout de l'OBDE et de l'HpBDE, mais aussi de l'HeBDE, et de faibles quantités d'impuretés de NoBDE et de DBDE [1, 9, 10].

<sup>5</sup> Les formulations actuelles de DBDE ne contiennent pratiquement que du DBDE ; on n'y trouve que de faibles pourcentages d'impuretés d'octa- et de NoBDE [1, 9, 10]. De manière générale, plus un produit commercial est fortement substitué, moins le mélange renferme d'impuretés ; en d'autres termes un mélange commercial de DBDE renferme moins d'impuretés qu'un mélange commercial de PeBDE [6].

<sup>6</sup> Il n'y a plus de sites de production de RFB en France (INERIS, 2006a)

<sup>7</sup> Directive 2003/11/CE.

les plastiques et textiles (Buckenmeier, 2010). Ce produit a été enregistré dans le cadre de REACH en août 2010.

En Europe, le DBDE est largement utilisé dans le secteur du textile et des plastiques, entre autres pour les meubles rembourrés et les moyens de transport.

Tableau 3 : Utilisation des retardateurs de flamme PBDE (INERIS, 2006b)

Mélanges commerciaux de PBDE	Polymère receveur
<b>DBDE ou Déca-BDE</b>	Polymères divers : Polystyrène (PS) choc, tissu enduits de latex, polymère pour gainage câbles électriques (PE, EVA, EPDM...)
<b>Octa-BDE</b>	Polymère ABS (95% des utilisations)
<b>Penta-BDE</b>	Mousse polyuréthane (PU) (95% des utilisations), Mousse PU rigide

**On note selon les continents des écarts importants dans l'utilisation des PBDE**, la différence la plus importante tenant au fait que le PeBDE n'est pratiquement utilisé qu'en Amérique du Nord (7 500 tonnes produites en 2001 dans le monde). Pour l'OBDE, la production mondiale en 2001 s'élevait à moins de 4 000 tonnes (Environnement Canada 2004; AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006; INERIS 2006a).

## 2.2 ELEMENTS DE TOXICOCINETIQUE ET DE TOXICOLOGIE

Les données toxicocinétiques et toxicologiques disponibles pour les PBDE sont généralement anciennes et assez peu nombreuses. Elles sont issues essentiellement d'études animales (rongeurs) par voie orale. Les informations portent le plus souvent sur un nombre limité de congénères. Dernièrement, deux études parmi les rares disponibles chez l'homme, ont montré des effets de certains congénères de PBDE (notamment BDE47 et BDE100) sur la qualité du sperme (Abdelouahab, 2011) et des effets du BDE47 sur le développement neuromoteur de l'enfant exposé durant la période de périnatalité (Gascon, 2011).

L'absorption digestive des PBDE augmente en relation inverse avec le degré de bromation. Les travaux les plus anciens ont longtemps suggéré que l'absorption du DBDE était faible (< 1%), mais les données récentes démontrent clairement que sa biodisponibilité est plus élevée qu'on ne l'avait longtemps cru (biodisponibilité minimale de l'ordre de 10 % à 26 % chez le rat, supérieure à 18 % chez la souris gestante). Les données sur l'excrétion biliaire du DBDE, qui varie autour de 10 %, confirment une biodisponibilité largement supérieure à 1 %. Pour les autres congénères, les taux d'absorption chez les rongeurs seraient au minimum de 23 % pour l'OBDE, d'environ 35 à 70 % pour les PeBDE et de l'ordre de 80 % pour le TéBDE (AFSSA 2006).

Le métabolisme des PBDE est peu connu ; certains travaux chez les rongeurs (mais aussi chez les poissons et les mammifères marins) indiquent la présence de métabolites hydroxylés et méthoxylés mais leur structure exacte (position d'oxydation et/ou de débromation) et leur présence éventuelle dans les différents tissus sont peu renseignées. Chez le rat, 13 métabolites plasmatiques incluant

des métabolites hydroxylés et/ou méthoxylés de nona-, octa- et HeBDE ont été mis en évidence suite à l'ingestion de DBDE. Parallèlement à ces réactions de méthylation ou d'hydroxylation (cytochromes P450 dépendantes), les PBDE, en particulier le DBDE, pourraient aussi subir des réactions de débromation chez le rat (possibilité de biotransformations d'origine bactérienne ?).

La rémanence du DBDE dans les tissus adipeux est relativement faible. En revanche, la présence de niveaux résiduels importants dans les glandes surrénales, le foie et les ovaires du rat soulève des questions sur la présence de métabolites ou de composés parents biologiquement actifs. On observe également une distribution vers le placenta et un passage vers les fœtus des rongeurs, dans des proportions relativement faibles. Pour les composés moins bromés (Té- et HeBDE), il existe au contraire une tendance assez marquée à la rétention dans les tissus adipeux (site de stockage important pour ces congénères). Il est impossible de déterminer si les composés sont retenus sous forme parent ou sous forme de métabolite(s). Chez la souris, un passage élevé du PeBDE dans le lait (transfert de l'ordre de 20 %) a été montré. Chez le rat, l'induction d'enzymes hépatiques et la diminution du taux de T4 chez les fœtus montrent un passage transplacentaire lors de l'exposition des mères à un mélange de Té- et PeBDE. De rares travaux chez l'homme suggèrent un passage transplacentaire (présence de Tri-, Té-, Pe- et HeBDE dans les placentas dans une étude finlandaise et dans le foie d'enfants morts-nés aux Etats-Unis (AFSSA 2006; Schechter, Johnson-Welch et al. 2007).

Les temps de demi-vies de chaque PBDE sont mal connus ; il semble toutefois que la demi-vie des congénères de 4 à 6 bromes augmente avec le nombre d'atomes de brome, alors qu'au contraire, pour les congénères possédant 6 à 8 bromes, elle diminuerait avec le nombre d'atomes. L'élimination du DBDE est rapide chez le rat (environ 2 à 3 jours); les résidus sont excrétés dans les fèces en quelques jours, 65 % de la dose administrée étant retrouvés sous forme de métabolites (dont certains dérivés phénoliques). **La demi-vie du DBDE chez l'homme est estimée entre 7 et 14 jours.** Dans le cas du PeBDE, les métabolites fécaux ont été partiellement identifiés (2 mono-OH-PeBDE et 2 mono-OH-TéBDE), indiquant une débromation *in vivo*. La formation d'intermédiaires réactifs est également suggérée. Pour le TéBDE, une dizaine de métabolites hydroxylés a été mise en évidence dans les selles et les tissus de rongeurs, le composé parent restant majoritaire. Chez la souris, l'excrétion n'est pas limitée à la voie fécale puisqu'un tiers de la dose est retrouvé (principalement) sous forme inchangée dans l'urine 5 jours après exposition (contre moins de 1 % chez le rat) ; l'élimination serait biphasique avec une 1<sup>ère</sup> phase d'élimination rapide (demi-vie de 1,5 j) et une seconde phase plus lente (demi-vie estimée à 23 j) suggérant un potentiel de bioaccumulation (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006).

Le niveau de toxicité des PBDE est encore mal connu et controversé. Toutefois, les études chez les rongeurs montrent pour certains congénères (Pe-, octa- et DBDE) que le foie, la thyroïde (dysfonctionnement de la fonction hormonale thyroïdienne), et dans une moindre mesure le rein, sont les principaux organes cibles. La toxicité tendrait à décroître avec l'augmentation du nombre de brome et à être plus marquée chez les mâles. Les PBDE agissent comme des inducteurs des enzymes hépatiques (cytochrome P-450, UDPGT) et thyroïdiennes, mais cette capacité d'induction est parfois considérée comme spécifique de l'espèce. Les différentes études convergent pour considérer certains PBDE comme des



**perturbateurs endocriniens** potentiels (sur la thyroïde) chez les mammifères. Des travaux récents chez le rat indiquent des effets du PeBDE sur les fonctions endocrines, se traduisant par des effets sur le développement sexuel se manifestant par une diminution de la distance ano-génitale, des concentrations d'hormones sexuelles stéroïdiennes, du nombre de follicules ovariens, du poids de la thyroïde et une augmentation de la préférence sucrée chez le mâle (indice de féminisation). Ces effets ont été observés chez des rats adultes dont les mères avaient été exposées au PeBDE au cours de la gestation, c'est à dire bien après l'arrêt de l'exposition au PeBDE, ce qui démontre la persistance de ces effets. D'autres travaux ont aussi rapporté un retard dans la **maturation sexuelle** (chez les mâles et les femelles) qui pourrait être la conséquence d'effets sur la thyroïde, celle-ci se révélant particulièrement sensible aux PBDE (diminution des taux de T4). Une étude de 2011 montre l'impact de certains PBDE sur la qualité du sperme humain (Abdelouahab, 2011). On note également un impact des PBDE sur le **développement du système nerveux** ; en particulier, l'exposition des fœtus et des nouveau-nés pourrait induire des effets neurologiques détectés à l'âge adulte (hyperactivité, troubles comportementaux). En conclusion, des altérations hormonales sont rapportées avec certains PBDE. Si les effets directs sur la thyroïde ne sont pas systématiquement extrapolables à l'homme, les effets indirects résultant de modifications hormonales peuvent avoir un impact sur les fonctions de reproduction et plus particulièrement sur le déroulement de la maturation sexuelle, sur le développement de l'embryon et sur l'activité neuro-comportementale des nouveau-nés (Gascon, 2001). Par ailleurs, certaines études suggèrent que les PBDE pourraient induire une baisse des fonctions immunitaires et une modification de certains paramètres biochimiques mais ils restent mal compris. En revanche, les PBDE (en particulier le DBDE et le PeBDE) ne semblent pas présenter de potentiel génotoxique ; les rares études disponibles ne montrent pas de potentiel cancérigène chez les rongeurs (le Centre International de Recherche sur le Cancer a classé le DBDE dans le groupe 3) (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006).

Concernant la voie respiratoire, de rares travaux chez le rat rapportent des effets locaux (hyperplasie cellulaire, inflammation alvéolaire) et systémiques (atteinte hépatique, altérations des ganglions lymphatiques, diminution du taux de T4 et augmentation de la TSH) (AFSSA 2006). L'efficacité de l'absorption pulmonaire des PBDE reste inconnue.

### 2.3 PRESENCE ET DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT

Les PBDE présents dans l'environnement sont essentiellement d'origine anthropique (INERIS 2006). Ils peuvent être libérés ou rejetés lors de leur production, tout au long de leur durée d'utilisation ou lorsque les produits manufacturés sont éliminés.

Relativement stables, les PBDE sont difficilement dégradables dans les milieux environnementaux. Ils présentent globalement une faible pression de vapeur ; les congénères les moins bromés (Té- à HpPBDE) ont toutefois des pressions de vapeur plus élevées que les composés les plus lourds, ce qui explique qu'ils soient davantage sujets à la volatilisation et au transport atmosphérique<sup>8</sup>.

---

<sup>8</sup> Dans l'atmosphère, le TéBDE montre le plus grand potentiel de transport atmosphérique, le DBDE le plus faible.

Certaines de ces substances, adsorbées sur des particules en suspension, peuvent donc être transportées sur de longues distances dans l'atmosphère<sup>9</sup> (Environnement Canada 2004; Birnbaum and Cohen Hubal 2006).

Tous les PBDE sont faiblement hydrosolubles (< 1 µg/l), l'hydrosolubilité diminuant avec le degré de bromation. Ces substances lipophiles ont tendance à se bioaccumuler dans les tissus gras ( $K_{ow} > 5$ ) (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006). Les composés de poids moléculaire élevé (DBDE, mais aussi nona- et OBDE), sont supposés présenter un plus faible potentiel de bioaccumulation et de biodisponibilité que les autres congénères moins lourds (TéBDE). Cependant, sous l'effet du rayonnement ultra-violet, le DBDE peut rapidement perdre un ou plusieurs atomes de brome et se dégrader pour produire l'ensemble de la série des PBDE moins bromés (Environnement Canada 2004; AFSSA 2006).

Les PBDE se comportent dans l'environnement comme des polluants organiques persistants ; ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire où ils sont stockés dans les tissus graisseux des animaux. Même si les données relatives à leur devenir restent à ce jour limitées, plusieurs travaux en Europe (mer Baltique), en Amérique du Nord et au Japon ont montré la présence de plus d'une trentaine de congénères à tous les niveaux trophiques (mollusques, poissons, oiseaux et mammifères marins...) et dans les différentes composantes de l'environnement (atmosphère -air extérieur et intérieur, poussières des maisons, sédiments, boues d'épuration), ainsi que dans une large gamme de produits alimentaires et dans les tissus humains (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006; Santé Canada 2007, Domingo, 2008). Dans les aliments, les niveaux les plus élevés sont généralement mesurés chez les poissons et produits de la mer (Domingo, 2008). En France, une étude récente (2006) menée conjointement par l'AFSSA, la DGAL et l'INRA a montré d'une part que les teneurs en résidus de PBDE<sup>10</sup> mesurées dans 170 poissons et produits de la mer sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans d'autres études européennes, **et d'autre part que le Té- et le PeBDE représentent respectivement environ 60 % et 23 % de la contamination totale chez de forts consommateurs de ces produits** (AFSSA 2006). A noter que les études les plus anciennes ont longtemps indiqué la prédominance de composés faiblement bromés (Té-, tri- et PeBDE) dans les matrices environnementales mais seuls ces composés étaient recherchés (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006; Schechter, Papke et al. 2006), ce qui peut biaiser la lecture des résultats. Les études plus récentes, où les congénères fortement substitués sont également recherchés, mettent ainsi parfois en évidence la présence de DBDE dans certains poissons, le foie de veau ou le fromage par exemple (AFSSA 2006).

Du fait d'une plus large utilisation, l'imprégnation environnementale (Pe- et OBDE essentiellement) est nettement plus marquée en Amérique du Nord qu'en Europe (Birnbaum and Cohen Hubal 2006). Les études de tendance temporelle ont montré que les concentrations des PBDE sont à la hausse dans les milieux environnementaux et chez différentes espèces au Canada et aux Etats-Unis. Par exemple, les concentrations totales de PBDE (tétra et penta majoritairement) ont

---

<sup>9</sup> Des PBDE ont été mesurés dans l'air de l'Arctique, à distance de toute source de ces composés [4].

<sup>10</sup> 7 PDBE (28, 47, 99, 100, 153, 154, 183).

augmenté de manière exponentielle dans le biote canadien (phoques, bélugas, marsouins, oiseaux aquatiques...) depuis deux décennies ; au Québec, les concentrations de DBDE ont presque quintuplé dans les matières en suspension et doublé depuis 10 ans dans les sédiments des lacs fluviaux et chez la faune aquatique (Santé Canada 2007). Au contraire, des études européennes récentes semblent indiquer que les concentrations de PBDE en mer Baltique ou en Suède ont atteint leur maximum et, peut-être, un déclin des concentrations des congénères de type penta à partir du début des années 1990. Ces réductions des concentrations de PBDE dans le biote européen pourraient s'expliquer par les réductions récentes de la production et de l'utilisation de PeBDE commercial en Europe (Environnement Canada 2004).

Bien que tous les PBDE soient jugés persistants, ils peuvent faire l'objet d'une certaine dégradation. Les PBDE fortement bromés (octa- à DBDE) peuvent se dégrader en des congénères moins bromés (de tétra à HeBDE) par perte d'atome(s) de brome. Les PBDE fortement bromés sont donc des précurseurs de PBDE à fort potentiel de bioaccumulation et de persistance (et plus toxiques). Ces transformations peuvent survenir dans les milieux environnementaux (photodégradation) ou par voie biologique chez certains animaux (Environnement Canada 2004). Les PBDE sont donc des composés persistants qui peuvent se transformer, dans les différents milieux et tout au long de la chaîne trophique, et conduire à une évolution des congénères depuis leur émission ou relargage dans l'environnement jusqu'à l'exposition chez l'homme (Birnbaum and Cohen Hubal, 2006).

## 2.4 SOURCES D'EXPOSITION HUMAINE

Bien que les données disponibles soient encore limitées (Birnbaum and Cohen Hubal 2006), les principales sources d'exposition aux PBDE pour l'homme seraient les aliments, le lait maternel (chez les nouveau-nés) et les poussières déposées. L'exposition directe par les biens de consommation, dont les ordinateurs et les téléviseurs, semble inférieure à celle associée à ces autres sources (Santé Canada, 2004a ; 2007). Toutefois, au regard de récentes publications faisant état de la présence de PBDE dans les poussières domestiques (en particulier les PBDE de poids moléculaire élevé et le DBDE <sup>11</sup>), **l'exposition par voie aérienne (inhalation et ingestion de poussières notamment) mérite d'être évaluée afin de mieux estimer l'importance relative de cette source de contamination par rapport aux apports alimentaires** (AFSSA, 2006). Certains auteurs montrent en effet l'importance de l'environnement intérieur dans l'exposition aux PBDE (Harrads, 2004 ; Schechter, 2006 ; Wu, 2007 ; Chen, 2008 ; Frederiksen, 2010). En outre, les ordinateurs, les imprimantes ou autres appareils électroniques ainsi que les chaises en polyuréthane, très présents dans les immeubles de bureaux, sont des sources potentielles de rejets dans l'environnement intérieur. En particulier, une étude anglaise montre que **la concentration de la somme des PBDE est dix fois plus importante dans les bureaux que dans les habitations**. Dans cette étude, il

---

<sup>11</sup> Par exemple, en mai 2003, une étude de Greenpeace réalisée dans plusieurs pays européens, dont la France, a montré que parmi les 6 PBDE recherchés (tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta- et DBDE), quatre (DBDE, TeBDE, PeBDE et HpBDE) ont été retrouvés dans l'ensemble des échantillons français ; le tri-BDE a été retrouvé dans environ 75 % des échantillons. Le DBDE est de loin le plus abondant avec des concentrations 20 à 50 fois supérieures à celles des 3 autres composés [16].

existe une corrélation positive ( $p < 0,001$ ) entre la concentration en PBDE dans l'air et le nombre d'appareils électriques et de chaises contenant de la mousse en polyuréthane (Harrad, 2004).

En Europe, l'alimentation est reconnue comme le principal vecteur d'exposition aux PBDE. Les principaux vecteurs alimentaires sont, par ordre d'importance, les poissons et autres produits de la mer, le lait et les produits laitiers puis les viandes. En France, les travaux de l'AFSSA ont montré, chez les forts consommateurs de poissons et produits de la mer, que **la contribution des vecteurs majoritaires à l'exposition totale serait par ordre décroissant : poissons et produits de la mer (21 à 87 %), lait et produits laitiers (4 à 60%), viandes et volailles (4 à 16%), matières grasses et huiles (2 à 10 %)**. Il faut souligner que les principaux contributeurs en Amérique du Nord seraient différents (produits animaux terrestres, à savoir produits laitiers, viandes et volailles) (AFSSA 2006).

Une étude aux Iles Féroé a montré une prédominance de l'HeBDE dans le lait des femmes qui pourrait être en relation avec leur régime alimentaire à base de viande de mammifères marins. A noter aussi que d'autres travaux indiquent que les niveaux de PBDE dans le lait maternel sont supérieurs chez les femmes ayant un régime riche en poisson comparés à ceux des femmes en consommant peu (AFSSA 2006).

## 2.5 DONNEES DE BIOMONITORING CHEZ L'HOMME

Une mesure directe des PBDE (molécules mères) dans les milieux biologiques constitue un bon marqueur de l'exposition (imprégnation) chez l'Homme (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006). Les PBDE, ont été retrouvés dans le sang (plasma ou sérum), le cordon ombilical, le lait maternel et les tissus adipeux (les résultats étant normalisés ou ajustés sur les teneurs en matières grasses) de plusieurs groupes de population à travers le monde (Santé Canada 2004a) (cf. Tableau 4, congénères recherchés en Europe). Très peu de travaux se sont intéressés à la mesure de leurs métabolites comme biomarqueurs (Birnbaum and Cohen Hubal 2006).

**Plusieurs études internationales indiquent que les concentrations tissulaires et sanguines de PBDE sont, en règle générale, plus élevées en Amérique du Nord que dans le reste du monde** (AFSSA 2006; Birnbaum and Cohen Hubal 2006, ). Les congénères de PBDE ont été détectés dans l'ensemble de la population adulte nord-américaine à des taux compris entre 5 et 10 000 ng/g de lipides. Les teneurs observées sont environ 10 fois plus élevées que celles rapportées en Europe ou en Asie (1 à 10 ng/g de lipides). Par ailleurs, on observe une forte variabilité ( $> 100$ )<sup>12</sup> des teneurs de PBDE parmi les sujets d'un même échantillon : par exemple aux Etats-Unis, 5 % des sujets ont des teneurs en PBDE au moins 10 fois plus élevées que la teneur moyenne de la population générale. Cette **forte variabilité interindividuelle** conduit à s'interroger sur l'évaluation de l'exposition à l'aide de mesures biologiques, mais elle amène aussi à penser qu'à la fois l'exposition et la toxicocinétique jouent un rôle important dans les profils de congénères observés (Birnbaum and Cohen Hubal 2006).

---

<sup>12</sup> Cette variabilité inter-individuelle est nettement plus marquée que pour les dioxines par exemple.

Dans le **sang**, des études allemandes et norvégiennes ont rapporté une augmentation des concentrations en PBDE entre le début des années 80 et la fin des années 90 chez des adultes ; des travaux américains rapportent la même tendance évolutive avec une augmentation significative des teneurs en TébDE entre les années 80 et le début des années 2000. Si les teneurs rapportées aux Etats-Unis sont environ 10 fois plus élevées qu'en Europe, on retrouve dans tous les cas une prédominance du TébDE, du PeBDE et de l'HeBDE (> 70 % des PBDE plasmatiques). **Certains travaux en Europe du Nord ont établi une corrélation entre l'élévation des niveaux plasmatiques de certains PBDE (en particulier le TébDE) et un régime alimentaire riche en poisson.** Des études suédoises, américaines et chinoises ont également mis en évidence la présence de PBDE dans le sang du cordon ombilical. Elles rapportent une fois encore des taux plus élevés aux Etats-Unis et la prédominance du TébDE puis de l'HeBDE. Contrairement à ce qui est observé chez les rongeurs, il n'a pas été mis en évidence de relation entre la teneur totale en PBDE et les concentrations en hormones thyroïdiennes (T3 et T4) dans le sang maternel et le sang du cordon (AFSSA 2006).

*Tableau 4 : Congénères recherchés dans le sang dans les études européennes*

Publications	Listes des congénères étudiés																																																		
	1	2	3	7	12	15	17	28	35	37	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	155	156	166	181	183	184	190	191	196	197	201	202	203	205	207	209	209									
Frederiksen, 2011							X	X	X							X	X	X	X		X	X	X						X																				X		
Kelantzi, 2011							X		X								X	X	X						X	X				X																					X
Antignac, 2009							X	X	X	X				X			X	X	X	X						X	X	X			X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Fromme, 2009										X							X	X							X	X																									
Gomara, 2007						X	X			X		X				X	X	X						X	X				X	X		X	X	X																	X
Thomas, 2006							X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X			X	X	X	X	X	X	X																			X
cette étude, 2011	X				X			X		X							X	X						X	X				X															X					X		

### 3. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE PRELIMINAIRE SUR LES MODES DE PRELEVEMENTS DES PBDE (AIR ET POUSSIÈRES)

Plusieurs publications font référence aux prélèvements actif et passif dans le cadre d'une étude de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés type PBDE en air intérieur (bureaux, logements, hôtels...).

#### 3.1 PRELEVEMENTS ACTIFS DE L'AIR

##### ➤ Supports de prélèvement :

La collecte des PBDE en phase particulaire se fait très fréquemment sur des filtres en fibres de verre ou en quartz ((Fromme, 2009), (Toms, 2009), (Karlsson, 2007), (Johnson-Restrepo, 2009), (Hazrati, 2007), (Takigami, 2009)). Cependant, Batterman et al., 2009 ont quant à eux, utilisé des filtres en téflon.

Dans ces études, une cartouche a été utilisée à la suite du filtre pour collecter la phase gazeuse qui peut être selon le cas constituée par :

- Deux mousses en polyuréthane (PUF) en série (Hazrati, 2007; Batterman, 2009; Fromme, 2009; Takigami, 2009)
- Deux mousses PUF avec de la résine XAD2 (Johnson-Restrepo, 2009)

- De la résine XAD2 (Karlsson, 2007; Toms, 2009)

D'après (Garcia-Jares, 2009), la mousse PUF est le support le plus couramment utilisé dans les cartouches pour échantillonner les retardateurs de flammes bromés dans l'air intérieur. Selon une étude du laboratoire central de surveillance de la qualité de l'air (LCSQA, 2009), le support combinant de la mousse PUF et de la résine XAD2 a des capacités de piégeage plus importantes que le support composé seulement de mousse PUF, notamment pour les polluants organiques persistants.

- Conditionnement des supports :

Avant échantillonnage, les supports sont conditionnés. Les filtres en fibres de verre subissent une calcination à 450°C (Johnson-Restrepo, 2009; Toms, 2009). Les cartouches en mousse PUF et résine XAD2 subissent une extraction à l'acétone pendant 16h puis à l'hexane pendant 24h (Johnson-Restrepo, 2009) ou avec le mélange hexane/éther diéthylique pendant 24h (Moreau-Guigon, 2008).

- Caractéristiques des prélèvements :

D'après (Moreau-Guigon, 2008), les volumes échantillonnés varient en fonction du niveau de contamination des milieux étudiés. Ils sont le plus souvent de l'ordre de quelques milliers de m<sup>3</sup>. En général, les prélèvements d'air actifs pour ce type d'études sont de grand volume. Dans la littérature, le débit de prélèvement varie de 6L/min (Hazrati, 2007) à 400L/min (Takigami, 2009), et le volume d'air prélevé varie de 17.7 m<sup>3</sup> (Johnson-Restrepo, 2009) à 4032m<sup>3</sup> (Takigami, 2009) (cf. Tableau 5 et Tableau 6).

Tableau 5 : Caractéristiques des prélèvements actifs d'air dans la littérature

Publications	Débit de prélèvement	Durée des campagnes	Volume d'air prélevé
[Takigami, 2009]	400L/min	1 semaine	4032m <sup>3</sup>
[Hazrati, 2007]	6L/min	10 jours	430m <sup>3</sup>
[Toms, 2009]	75L/min	3 jours	340m <sup>3</sup>
[Batterman, 2010]	15L/min	1 semaine	151m <sup>3</sup>
[Fromme, 2009]	67L/min	24h	96m <sup>3</sup>
[Karlsson, 2007]	50L/min	10jours	25m <sup>3</sup>
[Johnson-Restrepo, 2009]	25L/min	12h	17.7m <sup>3</sup>

Tableau 6 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement actif de l'air

Publications	Listes des congénères étudiés																																						
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209			
[Toms, 2009]	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
[Johnson-Restrepo, 2009]							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
[Karlsson, 2007]							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
[Fromme, 2009]							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
[Batterman, 2009]							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
[Takigami, 2009]							X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cette étude, 2011	X			X			X	X							X	X						X	X		X										X		X		

➤ Unité de mesure :

Les résultats sont exprimés en ng/m<sup>3</sup>.

### 3.2 PRELEVEMENTS PASSIFS DE L'AIR :

**Ce type de prélèvement est de plus en plus employé lorsqu'il est impossible de réaliser un prélèvement actif pendant une période conséquente en raison du bruit généré par la pompe, du prix et de la taille de l'équipement.**

➤ Supports de prélèvement :

Des mousses en polyuréthane (PUF) de 150 mm de diamètre et 15 mm d'épaisseur sont utilisées pour réaliser des prélèvements passifs de l'air à l'intérieur de maisons (Hazrati, 2007; Imm, 2009; Toms, 2009), d'hôtels (Takigami, 2009) et de voitures (Hazrati, 2010)).

Toutes ces publications ont utilisé un échantillonneur passif d'air ambiant en inox (cf. Figure 2) afin d'éviter la sédimentation de particules et de minimiser l'influence des variations de vitesse de l'air (Hazrati, 2007).



Figure 2 : Echantillonneur passif d'air ambiant

➤ Conditionnement des supports :

Les mousses subissent une extraction avant échantillonnage. Toms *et al.* mentionnent une extraction à l'ASE (Extraction accélérée par solvant) avec acétone et hexane puis un séchage à l'azote (Toms, 2009), tandis que Hazrati *et al.* mentionnent un nettoyage à l'eau, un séchage à température ambiante et une extraction à l'hexane pendant 24h (Hazrati, 2007).

Après le prélèvement, les mousses sont emballées dans du papier aluminium, et le tout est placé dans un sac en polyéthylène (Kohoutek, 2006) ou dans un bocal ambré (Toms, 2009) afin de préserver les échantillons d'une potentielle dégradation par photolyse.

➤ Caractéristiques du prélèvement :

Dans la littérature, les durées de prélèvement passif de l'air varient entre 3 semaines (Takigami, 2009) et 6 semaines (Hazrati, 2007; Hazrati, 2010). Les mousses PUF sont placées en hauteur, entre 1 m ((Hazrati, 2007)) et 2 m du sol ((Toms, 2009)) .

➤ Congénères recherchés :

Les congénères qui ont été recherchés dans les échantillons recueillis par prélèvement passif sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement passif de l'air

Publications	Listes des congénères étudiés																																					
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209		
[Takigami, 2009]	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X		X	X		X		
[Imm, 2009]							X	X	X	X	X				X	X	X					X	X												X	X		X
[Hazrati, 2010]							X	X	X	X	X				X	X	X					X	X															X
[Toms, 2009]									X						X	X						X	X															X
Cette étude, 2011	X				X			X	X						X	X						X	X			X									X		X	

➤ Unité de mesure :

Les résultats sont exprimés soit en masse sur le préleveur en mousse (ng) ou en concentration dans l'air (ng/m<sup>3</sup>). Les concentrations en ng/m<sup>3</sup> sont calculées à **titre indicatif** en utilisant un taux d'échantillonnage des PBDE pouvant varier de 2,5 à 5m<sup>3</sup>/jour et la durée du prélèvement en nombre de jours (Toms, 2009).

### 3.3 PRELEVEMENTS SURFACIQUES

Deux publications font référence à l'essuyage des poussières à l'aide de lingettes dans le cadre d'une étude de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés ((Schecter, 2005) et (Toms, 2009)). Des prélèvements surfaciques de poussières ont été réalisés à l'intérieur de maisons et bureaux afin d'évaluer l'exposition des populations aux PBDE (Toms, 2009). Des papiers filtres en fibre de verre Whatman® de diamètre 90 mm ont été utilisés. Ces « lingettes » ont été conditionnées préalablement à l'échantillonnage de poussières : rinçage à l'acétone, séchage à l'air sec puis elles ont été placées dans du papier en aluminium, lui-même rincé à l'acétone. Les prélèvements étaient réalisés à l'aide d'un pochoir d'une surface de 10cm X 10cm sur les télévisions, réfrigérateurs, et lecteurs DVD. Schecter a réalisé des essuyages d'ordinateurs à l'aide d'un pochoir d'une surface de 10cm X 10cm avec des lingettes type papier filtre imbibées d'hexane (Schecter, 2005). Les surfaces échantillonnées pour un prélèvement surfacique de poussières par lingettes sont de 100cm<sup>2</sup>.

➤ Congénères recherchés :

Les congénères qui ont été recherchés dans les échantillons recueillis par prélèvement surfacique sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 8 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement surfacique

Publications	Listes des congénères étudiés																																				
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209	
[Toms, 2009]	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X		X	X		X	
[Schecter, 2005]							X	X	X		X				X	X	X				X	X	X				X										X
Cette étude, 2011	X				X			X	X						X	X						X	X			X									X		X



➤ Unité de mesure :

En général, les méthodes d'essuyage ne permettent pas de déterminer la masse totale de poussières présente sur une surface, ou les concentrations, les résultats sont exprimés en concentration de polluant par unité de surface (en ng/cm<sup>2</sup> ou en ng/100cm<sup>2</sup>).

## **4. OUTILS ET METHODES**

### **4.1 CHOIX DE LA POPULATION D'ETUDE**

Les critères d'inclusion retenus pour le choix de l'immeuble de bureau sont les suivants :

- être localisé en Ile de France (pour des raisons organisationnelles) ;
- y pratiquer des activités « classiques de bureau » (informatique, tâches administratives...) : exclusion des activités spécifiques (ex. laboratoires...) ;
- avoir des occupants ayant un minimum de présence dans leur bureau durant la période d'étude (exclusion par exemple des bureaux d'agents commerciaux amenés à travailler régulièrement en dehors de leur bureau) ;
- disposer, si possible, de configurations de bureaux différentes (en taille, en nombre d'occupants par pièce, types de tâches réalisées...).

Au sein du ou des immeubles sélectionnés, le nombre de participants visé était de 30 sujets minimum (nombre de volontaires correspond à celui prévu dans le protocole d'étude, permettant une étude de faisabilité et une analyse statistique minimale.)

### **4.2 CHOIX DES CONGENERES RETENUS POUR L'ETUDE**

L'analyse de la littérature montre que certaines études chez l'homme ont examiné uniquement le TébDE ou un nombre restreint de congénères (PeBDE, HeBDE), sans recherche d'espèces plus fortement bromées qui pourraient provenir de mélanges d'OBDE ou de DBDE (Birnbaum 2006) ou d'espèces plus faiblement bromées (monoBDE, diBDE) qui pourraient résulter du processus de débromation.

L'analyse des résultats de dosage des PBDE aujourd'hui disponibles chez l'Homme, mais aussi dans les matrices environnementales et dans les aliments, concerne le plus souvent des composés portant de trois à sept atomes de brome. En raison de leur potentiel toxique et de leur pouvoir d'accumulation, leur mesure reste prioritaire (AFSSA, 2006).

Même s'il subit des réactions de transformation (débromation) dans l'environnement, le DBDE mérite d'être mesuré car :

- peu d'études fournissent des données sur la présence de ce congénère dans les tissus humains (ou environnementaux),
- il reste à ce jour le seul congénère dont l'utilisation est autorisée en Europe.

Les composés ayant sept bromes ou plus, qui peuvent être des produits de dégradation du DBDE méritent également d'être retenus.

En outre, même si les données sur la toxicité chronique des PBDE ne sont disponibles que pour quelques congénères et sont peu nombreuses, **la littérature indique que la toxicité des PBDE a plutôt tendance à augmenter lorsque le nombre d'atomes de bromes diminue**, jusqu'à un degré de bromation de quatre (AFSSA, 2006 ; Santé Canada, 2006). Pour les composés moins bromés, la toxicité est mal connue. En outre, les PBDE subissent dans l'environnement un processus de débromation. Ceci conduit à s'interroger sur la mesure du mono-BDE et du di-BDE.







La littérature concernant l'analyse des PBDE mentionne majoritairement les BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, et le 209. Dans un avis de 2006, l'AFSSA indique que ces congénères sont ceux les plus souvent retrouvés dans les matrices alimentaires et les milieux biologiques, la mesure des sept premiers étant prioritaire (AFSSA, 2006).

Tenant compte des éléments sus-cités, les PBDE ciblés dans cette étude ont été le BDE-1, le BDE-12, le BDE 28, le BDE-47, le BDE-99, le BDE-100, le BDE-153, le BDE, 154, le BDE-183, le BDE-206 et le BDE-209 (cf. Tableau 9). Cette liste inclut les composés les plus souvent analysés, ceux définis comme prioritaires par l'AFSSA et des congénères supplémentaires, visant à couvrir la gamme des bromés du monoBDE au DBDE. Les composés compris entre le BDE28 et le BDE 209 de cette liste ont été retrouvés dans des poussières d'habitations (Harrad, 2004 ; Karlsson, 2007 ; Wu, 2007).

Tableau 9 : Liste des congénères retenus pour l'étude

Position des bromes sur le squelette	0	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456												
2'3'4'5'6'																					209											
2'3'5'6'																			202		208											
2'3'4'6'																		197	201		207											
2'3'4'5'																		194	196	199	206											
3'4'5'																		169	189	191	193	205										
2'4'6'																		155	168	182	184	188	204									
2'4'5'														153	154	167	180	183	187	187	187	203										
2'3'6'														136	149	150	164	174	176	179	200											
2'3'5'														133	135	146	148	162	172	175	178	198										
2'3'4'														128	130	132	138	140	157	170	171	177	195									
3'5'														80	107	111	113	120	121	127	159	161	165	192								
3'4'														77	79	105	109	110	118	119	126	156	158	163	190							
2'6'														54	54	71	72	89	94	96	102	104	125	143	145	152	186					
2'5'														52	53	70	72	87	92	95	101	103	124	141	144	151	185					
2'4'														47	49	51	66	68	85	90	91	99	100	123	137	139	147	181				
2'3'														40	42	44	46	56	58	82	83	84	97	98	122	129	131	134	173			
4'														15	22	28	31	32	37	39	60	63	64	74	75	81	114	115	117	166		
3'														11	13	20	25	26	27	35	36	55	57	59	67	69	78	106	108	112	160	
2'														4	6	8	16	17	18	19	33	34	41	43	45	48	50	76	86	88	93	142
0	0	1	2	3	5	7	9	10	12	14	21	23	24	29	30	38	61	62	65												116	

Légende du tableau ci-dessus :  
 Mono-PBDE (3 congénères)  
 Di-PBDE (12 congénères)  
 Tri-PBDE (24 congénères)  
 Tétra-PBDE (42 congénères)

-  Penta-PBDE (46 congénères)
-  Hexa-PBDE (42 congénères)
-  Hepta-PBDE (24 congénères)
-  Octa-PBDE (12 congénères)
-  Nona-PBDE (3 congénères)
-  Déca-PBDE (1 congénère)

Parmi les BDE sélectionnés dans cette étude, le BDE 206 n'a été analysé que dans une étude portant sur la recherche de tous les congénères compris entre le BDE-15 et BDE-209 dans des échantillons de sérum et de lait maternel dans la population japonaise en 2004 (Inoue, 2006) et dans des échantillons de plasma en 2007 (Karlsson, 2007).

Aucune étude ne mentionne le BDE-1 (mono-BDE) et le BDE-12 (di-BDE). Pour ce qui est des PBDE « légers », seuls les BDE-3 et BDE-7 ont été analysés dans du sang humain (Takasuga, 2004). Ils présentent un intérêt particulier pour l'exposition par inhalation d'air.

## 4.3 PRELEVEMENTS SANGUINS ET ANALYSE DES PBDE

### 4.3.1 CAMPAGNE DE PRELEVEMENTS SANGUINS

La campagne de prélèvements sanguins s'est tenue les quatre mardis consécutifs de novembre 2010 (9, 16, 23 et 30 novembre), le matin. Selon les disponibilités professionnelles des volontaires, quatre groupes ont été préalablement constitués afin de répartir les prélèvements sanguins sur les quatre demi-journées indiquées ; l'heure de passage de chaque volontaire a été planifiée selon leur disponibilité.

En premier lieu, les consentements éclairés des volontaires ont été recueillis après une nouvelle présentation individuelle de l'étude, permettant à chacun d'obtenir les compléments d'information éventuellement nécessaires. Les consentements ont été recueillis par le médecin investigateur (Sépie) et co-signés par le volontaire et le médecin en trois exemplaires. Ces exemplaires seront conservés 10 ans, sous clé, chez le médecin investigateur et chez le promoteur selon les pratiques en vigueur. Un modèle de formulaire de consentement est présenté en annexe 4.

Une fois les consentements recueillis, les volontaires se sont soumis à la prise de sang dans un local prévu à cet effet (à l'abri des regards extérieurs, dans un fauteuil médical, après désinfection et protection des surfaces, etc.) et **10 mL ont été recueillis dans des tubes de prélèvement sec de type Vacutainer®** par une infirmière. Des collations ont été proposées aux volontaires après prélèvement.

### 4.3.2 TRANSPORT ET CONSERVATION DES ECHANTILLONS

Aussitôt après les prélèvements, les échantillons ont été placés à l'abri de la lumière par emballage des tubes de prélèvement dans de l'aluminium et mis au frais, dans une glacière électrique à 4°C±1.

Ils ont été confiés dans les trois heures suivant les prélèvements au transporteur TSE Médical Express, pour un transport au frais et dans les

conditions d'emballage et de protection optimales et réglementaires (selon les instructions d'emballage de matières biologiques de catégorie B) entre l'immeuble de bureau et le laboratoire d'analyses biologiques de la Gare à Creil. Le transport n'a pas excédé 24h.

Le laboratoire d'analyses biologiques a assuré la centrifugation et conservé les échantillons de sérum à -20°C pendant une période comprise entre une semaine et un mois selon les échantillons et leur date de prélèvement (conservation possible pendant 1 an à cette température). Ils ont ensuite été repris par TSE Médical Express pour un très court transport à -20°C entre le laboratoire et l'INERIS.

Les sérums ont été conservés à l'obscurité et par congélation à -20°C jusqu'à leur analyse. Ils ont été analysés quelques jours après leur arrivée à l'INERIS.

### 4.3.3 ANALYSE DES PBDE DANS LE SANG

#### 4.3.3.1 ELEMENTS DE MISE AU POINT DE METHODE

La mise au point de la méthode d'analyse des PBDE dans le sang consiste en une extraction des PBDE par extraction liquide – solide sur cartouche SPE (Solide Phase Extraction). L'extrait est ensuite purifié par passage sur une colonne de gel de silice multicouche. Cette étape est suivie d'une concentration des extraits. Les PBDE sont séparés par chromatographie phase gazeuse (GC) et détectés en spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative par capture d'électrons (ECNI Electron Capture Negative Ionization).

Dans le cadre de cette étude, une mise au point de méthode a été effectuée à partir de dopage de sérum de cheval commercialisé par Sigma-Aldrich (réf : H1270) dans le laboratoire de l'INERIS. Le sérum de cheval présente l'avantage d'avoir des bruits de fond très faibles par rapport au sérum humain. Le traitement a été adapté à un volume assez faible (5 mL) afin de limiter les volumes de sang prélevés. Dans le cadre de cette mise au point, la limite de quantification choisie et testée pour les BDE allant de BDE-28 au BDE-183, hors BDE-12, a été de 2 pg/mL et de 20 pg/mL pour le BDE-12, le BDE-206 et le BDE-209.

La méthode développée est présentée en annexe 5. Elle est extraite du rapport intermédiaire DRC-90685-03641A (INERIS, 2010).

#### 4.3.3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SANG HUMAIN

La méthode présentée au paragraphe précédent et en annexe 3 a été utilisée pour l'analyse des échantillons de sérum humain.

Les échantillons ont été pesés avant analyse (généralement entre 2 et 4 g) puis extraits selon la méthode mise au point (cf. annexe 5). Après extraction, les échantillons ont été concentrés jusqu'à 40µL puis repris jusqu'à 100µL dans l'isooctane.

#### 4.3.3.3 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

Toutes les analyses ont été effectuées dans un premier temps avec un **GC/MS en mode NCI** (ionisation chimique négative qui ne détecte que les composés bromés). Lors de cette analyse, de nombreuses interférences chromatographiques sont apparues notamment dans la zone correspondant à

l'élution du BDE 1. Ceci n'était pas le cas lors de la mise au point réalisée sur du sérum de cheval.

Afin de pouvoir confirmer les résultats sur ce composé, une analyse complémentaire a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse avec une détection par spectrométrie de masse en tandem (**GC/MS/MS**). Ce mode de détection présente l'avantage de fournir une sélectivité accrue et ainsi de réduire les interférences observées avec d'autres modes de détection.

Suivant ce mode de détection, des résultats ont été obtenus pour le BDE 1 dans le sérum.

Pour l'ensemble des BDE, les résultats ont été rendus en ng/g de sérum en divisant la quantité de BDE déterminée par la prise d'essai pour chaque échantillon.

#### **4.4 Les PBDE dans l'air et les poussières déposées**

##### **4.4.1 L'étude de faisabilité**

###### **4.4.1.1 Réalisation d'une phase de faisabilité**

Afin de valider une méthodologie optimale de prélèvement des PBDE sur chaque matrice « air » et « poussières », une phase de faisabilité a été menée de Juillet à Septembre 2010 permettant la vérification des blancs de chaque support de prélèvement, la détermination des taux de récupération lors de dopages statique et dynamique des supports, mais aussi par des essais réalisés en conditions réelles.

###### ➤ Prélèvement actif de l'air :

Deux types de préleveurs d'air pour des prélèvements d'air intérieur ont été testés : le MicroVol avec un débit de 3L/min et le MCZ avec un débit de 10L/min (cf. *Figure 3* et *Figure 4*). Ces deux préleveurs testés avaient une tête de coupure PM10.



*Figure 3 : Préleveur MicroVol*



*Figure 4 : Préleveur MCZ*

Un préleveur à grand volume, un DA80, a aussi été testé en condition réelle. Cependant, ce préleveur n'a pas été retenu notamment pour une raison pratique due à la taille du dispositif, mais aussi à cause d'un déplacement d'équilibre constaté lors d'un prélèvement à un débit trop élevé.

Les différents supports pour la réalisation d'un prélèvement actif de l'air testés sont les suivants :

- les filtres quartz ;
- les cartouches SUPELCO® en PUF/XAD2, utilisables avec un préleveur type MicroVol à 3L/min ;



Figure 5 : Cartouche PUF/XAD2/PUF avec adaptation INERIS pour connexion au Microvol

- les cartouches CHEMCOMB® en PUF, utilisables avec un préleveur type MCZ à 10L/min.



Figure 6 : Cartouche ChemComb®

Dans le cadre de l'utilisation du MicroVol, les cartouches SUPELCO® en mousse PUF avec de la résine XAD2 sont privilégiés en raison de capacités de piégeage plus importantes que le support constitué seulement de mousses PUF (LCSQA, 2009).

Les blancs analytiques de tous les supports testés sont satisfaisants pour le prélèvement de PBDE. Seuls les congénères BDE209 et BDE206 sont identifiés mais à des quantités inférieures à leur limite de quantification respective, soit 1 ng pour le BDE206 et 10 ng pour le BDE209.

Les tests de dopage prévus pour qualifier les dispositifs de prélèvement et caractériser les conditions de prélèvement optimales des substances recherchées. Un dopage statique a été réalisé afin d'évaluer des rendements d'extraction de la méthode analytique par rapport au support utilisé via le dépôt d'un volume connu d'une solution étalon contenant un mélange connu de PBDE. Ce dopage consistait à injecter 50µL de solution étalon de chaque PBDE. Les dopages réalisés en statique de tous les supports de prélèvement actif ont révélé des taux de récupération de PBDE supérieurs à 65% pour les cartouches ChemComb® en PUF et à 67% pour les cartouches Supelco® en PUF/XAD2 et pour les filtres Quartz. A titre indicatif, selon une étude sur les pesticides menée par le LCSQA en 2004, un rendement de récupération global compris entre 60 et 120%) permet une bonne efficacité de piégeage

Par ailleurs, des préleveurs ont été utilisés en parallèle dans un bureau de l'INERIS pendant un week-end afin de réaliser un test en, condition réelle: MicroVol (3L/min), MCZ (10L/min). Il a été constaté que les concentrations en PBDE les plus élevées ont été rencontrées avec le préleveur bas débit, le MicroVol. De plus, les chromatogrammes obtenus après prélèvement au MicroVol présentent moins d'interférences que ceux obtenus avec le MCZ.

Un dopage dynamique a été réalisé afin de déterminer un rendement de récupération des PBDE par les supports testés. Ce dopage consiste à injecter 20µL d'une solution étalon de chaque PBDE sur les filtres avant prélèvement d'air. Les deux préleveurs de plus petit volume (MicroVol et MCZ) ont été testés pour différents temps de prélèvement (cf. Tableau 10).

*Tableau 10 : Temps de prélèvement par préleveur lors du dopage dynamique*

Préleveurs	Temps de prélèvement testés	
<b>MicroVol</b>	48h	1 semaine
<b>MCZ</b>	24h	48h

Le résultat de ces dopages dynamiques montre que les deux préleveurs ont des taux de récupération similaires. Les taux de récupération les plus faibles ont été constatés pour les BDE153 et BDE183. Le BDE206 a des taux de récupération supérieurs à 100%. Ceci est dû à l'instabilité du BDE209 qui se dégrade rapidement en BDE206 ; ceci a notamment été constaté lors de la mise au point de la méthode d'analyse des PBDE dans le sang (cf. annexe 5). En comparaison avec les préleveurs MCZ et DA80, le préleveur MicroVol apparaît le plus adapté pour la réalisation des prélèvements actifs de l'air en raison des blancs de support satisfaisants, l'obtention de chromatogrammes parfaitement interprétables et d'un taux de récupération correct de chaque PBDE d'intérêt.

➤ Prélèvement passif de l'air :

Pour la réalisation de prélèvements passifs de l'air, les mousses PUF sous forme de disque ont été testées. Pour les blancs analytiques, seuls les congénères BDE209 et BDE206 sont identifiés à des quantités inférieures à leur limite de quantification. De ce fait, les mousses disques en PUF testés sont adaptés au prélèvement des PBDE.

Un dopage statique a été réalisé afin d'évaluer des rendements d'extraction de la méthode analytique par rapport au support utilisé via le dépôt d'un volume connu d'une solution étalon contenant un mélange connu de PBDE. Ce dopage consiste à injecter 50µL d'une solution étalon d'un mélange de PBDE. Les dopages réalisés en statique ont révélé des taux de récupération de PBDE supérieurs à 67% pour les mousses PUF sous forme de disque.

La littérature recommande une période d'un mois minimum pour réaliser un prélèvement représentatif de la pièce à caractériser.

Enfin, cinq mousses ont été placées dans un des bureaux investigués au cours de l'étude, pendant la même période d'un mois afin de vérifier la répétabilité des résultats (cf. Tableau 11).

Tableau 11 : Test de répétabilité des mousses PUF

Répétabilité	BDE 1	BDE 12	BDE 28	BDE 47	BDE 99	BDE 100	BDE 153	BDE 154	BDE 183	BDE 206	BDE 209
Essai 1	12	1.7	0.8	0.9	1.3	0.3	0.17	0.17	0.17	1.4	2
Essai 2	13	2.1	0.5	0.8	1	0.2	0.5	0.17	0.17	3.3	3.7
Essai 3	17	2.7	0.6	0.7	1	0.2	0.5	0.17	0.17	3.3	2.3
Essai 4	29	3.3	0.6	0.7	1.2	0.2	0.17	0.17	0.17	2.4	2
Essai 5	18	2.5	0.8	0.7	1	0.2	0.17	0.17	0.17	5.3	<b>39.4</b>
<b>MOYENNE</b>	17.8	2.46	0.66	0.76	1.1	0.22	0.302	0.17	0.17	3.14	2,5
<b>MEDIANE</b>	17	2.5	0.6	0.7	1	0.2	0.17	0.17	0.17	3.3	2,15
<b>MIN</b>	12	1.7	0.5	0.7	1	0.2	0.17	0.17	0.17	1.4	2
<b>MAX</b>	29	3.3	0.8	0.9	1.3	0.3	0.5	0.17	0.17	5.3	3,7
<b>ECART-TYPE</b>	6.76	0.61	0.13	0.09	0.14	0.04	0.18	0	0	1.44	0,81
<b>COEFFICIENT DE VARIATION (%)</b>	38%	25%	20%	12%	13%	18%	60%	0%	0%	46%	33%

Une valeur aberrante a été détectée pour le BDE209 (à 39,4 ng). Pour l'ensemble des PBDE, les coefficients de variation varient de 0 à 60%.

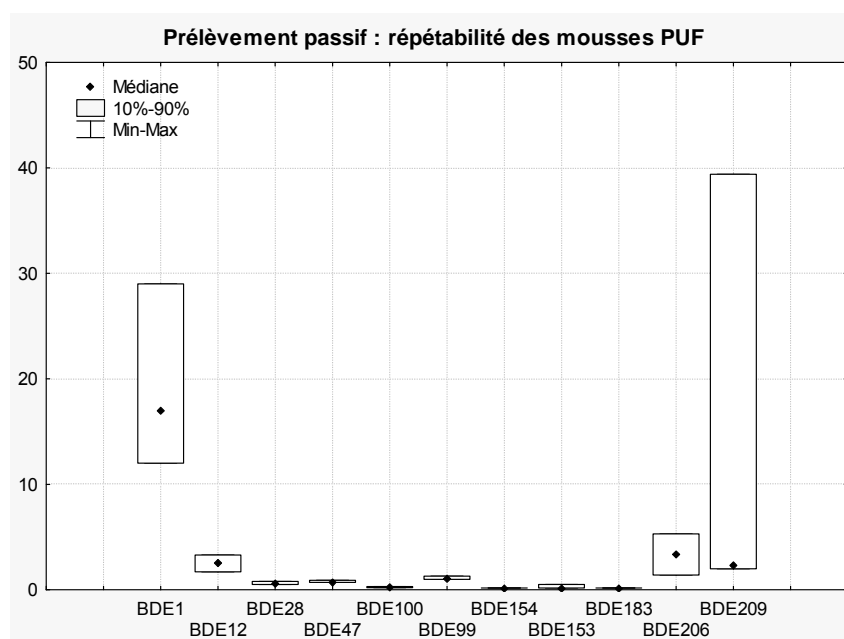


Figure 7 : Boîtes à moustache des résultats, par congénère de PBDE étudié, des prélèvements passifs réalisés en parallèle



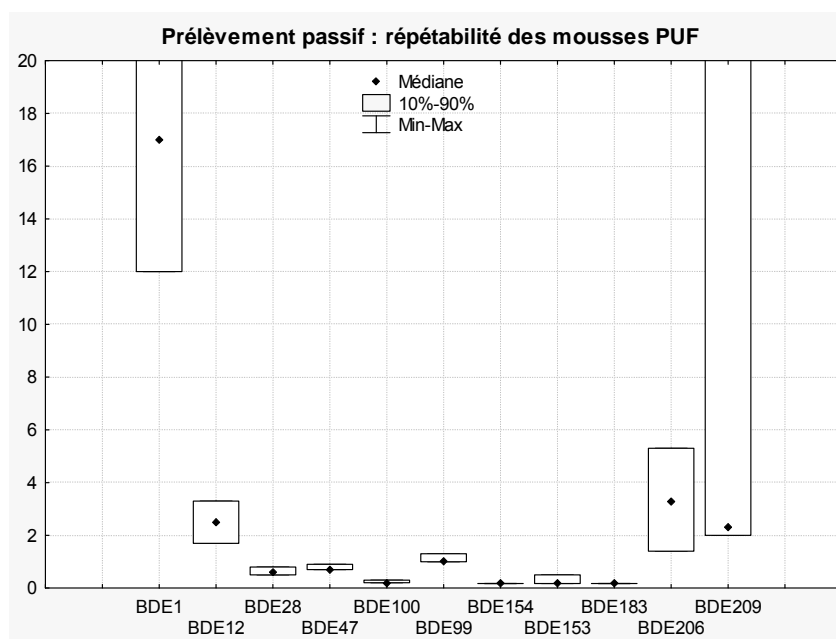


Figure 8 : Zoom de la Figure 7

➤ Prélèvement surfacique :

Des lingettes électrostatiques type Swiffer® achetées dans le commerce sont utilisées. Les blancs analytiques effectués sur ces lingettes sont satisfaisants pour le prélèvement de PBDE. Seuls les congénères BDE209 et BDE206 sont détectés à des quantités inférieures à la limite de quantification.

Un dopage statique a été réalisé afin d'évaluer des rendements d'extraction de la méthode analytique par rapport au support utilisé via le dépôt d'un volume connu d'une solution étalon contenant un mélange connu de PBDE. Ce dopage consiste à injecter 50µL de solution étalon de chaque PBDE étudié. Les dopages réalisés en statique ont révélé des taux de récupération de PBDE supérieurs à 69% pour les lingettes type Swiffer®.

Dans la plupart des cas, ces lingettes commercialisées sont trop larges et nécessitent d'être découpées en une taille plus petite. Les lingettes achetées ont donc été découpées en deux<sup>13</sup>. Chaque prélèvement a été fait sur une surface de 100cm<sup>2</sup> grâce à un pochoir à l'aide d'une lingette imbibée d'hexane.

#### 4.4.2 L'organisation de la campagne de prélèvements

##### 4.4.2.1 LES DATES DE LA CAMPAGNE

La campagne de prélèvement s'est déroulée entre le 5 novembre 2010 et le 3 décembre 2010.

<sup>13</sup> La taille des lingettes a ainsi été réduite à 14cmx11,5 cm avec deux rabats de 5cmx14cm.

#### 4.4.2.2 IMMEUBLE DE BUREAUX

L'immeuble de bureaux retenu est localisé en Ile de France. D'une hauteur de 5 étages, il est situé en zone urbaine à proximité immédiate d'un axe routier important. L'immeuble de bureau sélectionné a fait l'objet d'une rénovation récente (fin 2008). Une centaine de personnes travaillent dans cet immeuble.

#### 4.4.2.3 POPULATION D'ETUDE

L'ensemble des employés de l'immeuble de bureaux a été sollicités par courrier électronique pour participer à l'étude.

Dans un second temps, les personnes intéressées ont été invités à une présentation générale de l'étude.

A l'issue de cette présentation, 31 sujets se sont portés volontaires. Le Comité de Direction de l'Entreprise concernée et son CHSCT ont été consultés pour information et avis.

### 4.4.3 Les méthodes de prélèvements d'air et poussières

#### 4.4.3.1 PRELEVEMENTS ACTIF DE L'AIR

Les prélèvements actifs d'air intérieur ont été réalisés avec trois préleveurs MicroVol<sup>®</sup> à un débit 3L/min pendant 48h sur un filtre quartz (diamètre (d)=47mm) suivi d'une cartouche SUPELCO<sup>®</sup> composée d'une mousse PUF (d=22mm, épaisseur(e)=30mm), de résine XAD2 (m=1.5g) et d'une autre mousse PUF (d=22mm, e=30mm). Les prélèvements se sont déroulés durant les quatre week-ends du mois de la campagne de prélèvements. Douze bureaux ont été échantillonnés (bureaux n° 108, 110, 114, 308, 314, 316, 401, 403, 404, 407, 407-2, 420).

#### 4.4.3.2 PRELEVEMENT PASSIF DE L'AIR

Dans chaque bureau, un échantillonneur en inox a été installé à 2m de hauteur pendant toute la durée de la campagne de prélèvement, soit 28 jours. Le prélèvement passif de l'air commence dès la mise en place de la mousse PUF dans l'échantillonneur, préalablement conditionnée (d=150mm, e=15mm).

#### 4.4.3.3 PRELEVEMENT SURFACIQUE

Les prélèvements surfaciques ont été réalisés sur deux surfaces :

- Sur une plaque ayant une surface de 100cm<sup>2</sup> de nature très proche de celle du mobilier des bureaux investigués, fixé sur les parois vitrées des bureaux pendant 28 jours à une hauteur de 1.80m à l'aide de deux ventouses. Ce dispositif permet de collecter des poussières dites « fraîches » (cf. *Figure 9*) ;



Figure 9 : Plaque développée par l'INERIS pour échantillonner les poussières « fraîches »

- Sur les armoires, la surface étant échantillonnée grâce à un gabarit de 100cm<sup>2</sup>. Dans le cas où le prélèvement de poussières sédimentées sur le support donnerait des résultats faibles (ou non concluants), des prélèvements de poussières ont été réalisés sur les armoires.

Les poussières sédimentées sur ces 2 surfaces ont été collectées avec une lingette identique à celle testée lors de l'étude de faisabilité, imbibée de 2mL d'hexane. Avant essuyage, les lingettes ont été découpées en deux. La moitié des lingettes a été utilisée pour le prélèvement de poussières, et le reste pour réaliser le blanc analytique.

#### 4.4.4 LES METHODES DE PRELEVEMENTS D'AIR ET POUSSIERES

##### 4.4.4.1 PRELEVEMENTS ACTIF DE L'AIR

Les prélèvements actifs d'air intérieur ont été réalisés avec trois préleveurs MicroVol<sup>®</sup> à un débit 3L/min pendant 48h sur un filtre quartz (diamètre (d)=47mm) suivi d'une cartouche SUPELCO<sup>®</sup> composée d'une mousse PUF (d=22mm, épaisseur(e)=30mm), de résine XAD2 (m=1.5g) et d'une autre mousse PUF (d=22mm, e=30mm). Les prélèvements se sont déroulés durant les quatre week-ends du mois de la campagne de prélèvements. Douze bureaux ont été échantillonnés (bureaux n° 108, 110, 114, 308, 314, 316, 401, 403, 404, 407, 407-2, 420).

##### 4.4.4.2 PRELEVEMENT PASSIF DE L'AIR

Dans chaque bureau, un échantillonneur en inox a été installé à 2m de hauteur pendant toute la durée de la campagne de prélèvement, soit 28 jours. Le prélèvement passif de l'air commence dès la mise en place de la mousse PUF dans l'échantillonneur, préalablement conditionnée (d=150mm, e=15mm).

##### 4.4.4.3 PRELEVEMENT SURFACIQUE

Les prélèvements surfaciques ont été réalisés sur deux surfaces :

- Sur une plaque ayant une surface de 100cm<sup>2</sup> de nature très proche de celle du mobilier des bureaux investigués, fixée sur les parois vitrées des bureaux pendant 28 jours à une hauteur de 1,80m à l'aide de deux ventouses. Ce dispositif permet de collecter des poussières dites « fraîches » ;

- Sur les armoires, la surface étant échantillonnée grâce à un gabarit de 100cm<sup>2</sup>. Dans le cas où le prélèvement de poussières sédimentées sur le support donnerait des résultats faibles (ou non concluants), des prélèvements de poussières ont été réalisés sur les armoires.

Les poussières sédimentées sur ces 2 surfaces ont été collectées avec une lingette identique à celle testée lors de l'étude de faisabilité, imbibée de 2mL d'hexane selon la méthode ASTM D6661 (deux essayages consécutifs).

Avant essuyage, les lingettes ont été découpées en deux. La moitié des lingettes a été utilisée pour le prélèvement de poussières, et le reste pour réaliser le blanc analytique.

#### **4.4.5 LA CONSERVATION ET LE TRANSPORT DES ECHANTILLONS**

Après le prélèvement :

- les filtres ayant servi aux prélèvements actifs ont été placés dans des boîtes de Pétri et les cartouches ont été emballées dans du papier aluminium, puis placé dans un sac en polyéthylène,
- les mousses ayant servi aux prélèvements passifs ont été emballées dans du papier aluminium, et le tout placé dans un sac en polyéthylène,
- les lingettes ont été emballées dans du papier aluminium, et le tout placé dans un sac en polyéthylène.

Tous les échantillons ainsi conditionnés ont ensuite été transportés à l'aide d'une glacière à une température de 4°C±1, puis stockés dans un congélateur à une température inférieure à -20°C.

#### **4.4.6 L'ANALYSE DES PBDE DANS L'AIR ET LES POUSSIÈRES**

##### **4.4.6.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS**

- Préparation des prélèvements actifs et passifs d'air

Les filtres quartz et les cartouches PUF/XAD2 ont été traités séparément par extraction par fluide pressurisé (PFE) avec un mélange hexane/dichlorométhane (50/50 v/v).

Préalablement à chaque extraction, des étalons internes, les BDE 77,181 et 209C<sup>13</sup> ont été ajoutés à chaque échantillon (filtres quartz et cartouche PUF/XAD2) afin de quantifier les pertes éventuelles de composés cibles qui pourraient survenir lors des différentes étapes du processus analytique.

Les extraits ont ensuite été concentrés sous jet d'azote avec ajout de 10 µL de Tridécane (keeper), jusqu'à quasi-siccité et repris à 1mL par de l'isooctane. Le tridécane permet d'éviter l'évaporation des BDE les plus légers, BDE1 et BDE12 notamment, lors de la concentration de l'extrait.

- Préparation des prélèvements surfaciques

Préalablement à chaque extraction, des étalons internes, les BDE 77, 181 et 209C<sup>13</sup> ont été ajoutés sur chaque échantillon afin de quantifier les pertes éventuelles de composés cibles qui pourraient survenir lors des différentes étapes du processus analytique.

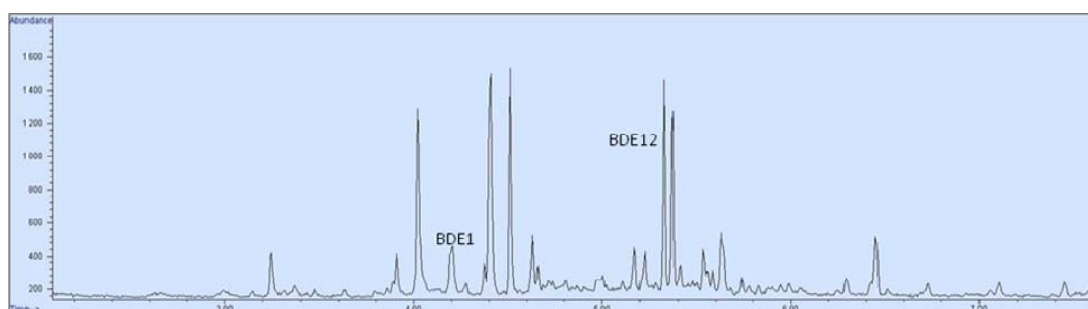
Les supports ont ensuite été immergés dans 100 mL d'hexane et extraits pendant 30min aux ultrasons. Les extraits ont été concentrés sous jet d'azote avec ajout de 10µL de Tridécane (keeper), jusqu'à quasi-siccité et repris à 1mL par de l'isooctane.

#### 4.4.6.2 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE

##### ➤ Analyse par GC/MS en mode NCI

Toutes les analyses ont été effectuées par chromatographie en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC/MS) en mode d'ionisation chimique négative (NCI). Les conditions chromatographiques des analyses de PBDE sont les mêmes que pour le sang (cf. annexe 6).

Les valeurs rendues pour le BDE1 et 12 ont pu être largement surévaluées et sont fournies à titre indicatif. En effet, de nombreux autres composés sont présents dans la région d'élution de ces BDE (cf. Figure 10). Ainsi, l'intégration attribuée aux composés cibles pourrait inclure ou être constituée des composés interférents qui élueraient aux mêmes temps de rétention.



*Figure 10 : Zoom sur les zones d'élution du BDE1 et 12 dans l'analyse d'échantillon par prélèvement passif.*

##### ➤ Analyse par GC/MS/MS

Lors de l'analyse des divers échantillons (air et poussières) par GC/MS en mode NCI, des interférences chromatographiques sont apparues, comme pour le sang, notamment dans la zone correspondant à l'élution du BDE 1.

Afin de pouvoir confirmer les résultats sur ce composé, une analyse complémentaire a été effectuée sur un chromatographe en phase gazeuse avec une détection par spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS). Toutefois, des problèmes liés à la matrice extraite ont été constatés au niveau de l'injecteur et cela n'a pas permis d'obtenir des résultats probants.

Seuls les résultats obtenus par GC/MS ont donc été utilisés dans l'interprétation des données avec quelques limitations (cf. partie GC/MS).

## 4.5 LES QUESTIONNAIRES D'EXPOSITION

Les **questionnaires d'exposition** ont été réalisés à partir d'une revue de la littérature mettant en avant les sources et voies d'exposition potentielles aux PBDE. Le questionnaire (cf. annexe 7) contenait **cinq parties principales** :

- les renseignements généraux : concernant des caractéristiques de l'individu,
- le lieu de travail : concernant notamment le temps passé au bureau, les habitudes d'aération, etc.
- les transports : partie contenant des questions relatives au mode de transport utilisé le plus fréquemment pour se rendre au travail et les jours de loisir,
- l'habitat : cette partie concernait certaines caractéristiques de l'habitation pouvant influencer l'exposition aux PBDE, notamment, la présence de matériel informatique et d'hi-fi/vidéo,
- l'alimentation : cette dernière partie permettait d'appréhender la fréquence de consommation de différents produits, classés par catégories d'aliments susceptibles d'être des sources d'exposition aux PBDE.

Les volontaires ont été interviewés sur la base de ce questionnaire en tête à tête. Cette approche permet de limiter le taux de données manquantes et la mauvaise compréhension éventuelle de certaines questions.

Les questionnaires ont ensuite été saisis sous **Epidata**<sup>®14</sup>, programme destiné à la saisie et à la documentation de données, et les réponses exportées vers un fichier Excel<sup>®</sup>. Toutes les données ont fait l'objet d'un traitement informatique anonyme.

## 4.6 AUTRES INFORMATIONS

A noter que les mesures de PBDE (biologiques, environnementales) ont été complétées d'une part par un diagnostic technique des installations de traitement de l'air de l'immeuble de bureaux ainsi d'autre part que par des mesures en continu de la température et de l'humidité relative et une mesure de la concentration en formaldéhyde dans chacun des bureaux. N'entrant pas dans le cadre de la présente convention (EST-2007-52), ces résultats ne sont pas présentés ici.

## 4.7 LES METHODES STATISTIQUES D'INTERPRETATION DES RESULTATS

### 4.7.1 OUTILS STATISTIQUES UTILISES

Les résultats ont été analysés à l'aide du logiciel de traitement statistique R, version R 2.12.2 (R Development Core Team, 2011).

L'analyse a consisté en une analyse descriptive des données, suivie de l'application de **test univariés, de régressions linéaires multiples et d'analyses**

---

<sup>14</sup> <http://www.epidata.dk/>

**de variances.** Des tests non paramétriques ont été retenus, en raison de la non-normalité des données, testée par un test de Shapiro :

- le test de **Spearman** a été retenu pour la corrélation de variables. En cas de corrélations multiples, les probabilités critiques  $p$  du test de nullité du coefficient de corrélation ont été ajustées par la méthode de Holm,
- les tests de **Mann-Whitney** et de **Lévène**, ont été retenus pour les comparaisons de groupes.

#### 4.7.2 CALCUL DE LA SOMME DES CONGENERES MESURES

Pour chaque support de prélèvement, la somme des PBDE est basée sur la somme des congénères recherchés dans le cadre de cette étude, c'est-à-dire les congénères suivants : BDE1, BDE12, BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209, elle est notée **PBDEs**.

Etant donnée l'importance des incertitudes associées à l'analyse chimique des BDE les moins bromés 1 et 12 (cf. 4.4.6.2), une seconde somme a été utilisée dans certains cas : BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209, elle est notée **PBDEs2**.

#### 4.7.3 CAS DES VALEURS INFÉRIEURES AUX LIMITES DE DÉTECTION OU QUANTIFICATION

Compte tenu du nombre d'individus inclus dans cette étude de faisabilité (31 personnes), afin de rendre possible l'analyse statistique, il a été attribué une valeur numérique à chaque congénère recherché dans les échantillons.

Ainsi, pour chaque congénère :

- les valeurs inférieures à la limite de détection ont été considérées comme des valeurs nulles,
- les valeurs comprises entre la limite de détection et la limite de quantification (LQ) ont été remplacées par la LQ divisée par deux.

Cependant, dans certains échantillons (notamment l'essuyage des plaques), peu de réponses ont été obtenues lors de l'analyse et la majorité d'entre elles étaient comprises entre la limite de détection et la LQ. Lors de l'exploitation des résultats, afin de pouvoir tout de même évaluer certaines nuances, une valeur chiffrée indicative a été attribuée par le laboratoire d'analyse aux réponses situées entre la limite de détection et la LQ. Cette approche concerne :

- le BDE1 pour 6 échantillons de sérum,
- les BDE12, 28, 47, 183, 206 et 209 pour les échantillons de poussières prélevées sur les plaques.

En prenant en compte une valeur de  $LQ/2$  pour ces données, des conclusions identiques sur les interprétations ont été retrouvées.

#### 4.7.4 PRISE EN COMPTE DES OUTLIERS

Lorsque les distributions laissaient apparaître des valeurs se détachant largement des autres (outliers), l'analyse statistique de recherche des déterminants d'exposition (analyses multivariées) a été réalisée :

- d'une part en incluant les individus outliers (en considérant l'ensemble des individus)
- d'autre part en excluant les individus outliers.

Les résultats de l'analyse sans les outliers sont indiqués uniquement lorsqu'ils mènent à des conclusions différentes de l'analyse avec les outliers.

Les analyses descriptives des questionnaires et des concentrations dans les différentes matrices (sérum, air, poussières) incluent systématiquement les outliers.



## 5. RESULTATS

Les scripts d'analyse statistique élaborés avec le logiciel R (R Development Core Team, 2011) sont disponibles en annexe 9. La description des réponses aux questionnaires est également disponible dans le paragraphe 5.2.6. Les principaux résultats notables sont synthétisés dans cette partie.

### 5.1 DESCRIPTION DES BUREAUX INVESTIGUES ET DE L'OCCUPATION DES LOCAUX

L'investigation a été réalisée dans 24 bureaux ayant des caractéristiques différentes (typologie, étage, surface, orientation de la façade et centrale de traitement de l'air utilisée). Cinq typologies de bureaux ont été recensées : deux « grands<sup>15</sup> bureaux » (1 et 2 personnes) et trois « bureaux » (2, 3 et 4 personnes) (Figure 11).

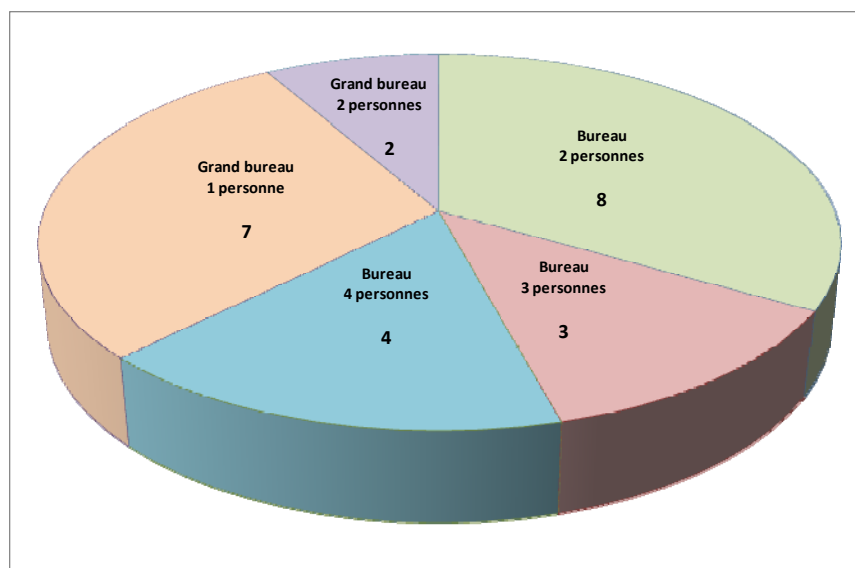


Figure 11 : Répartition du nombre de bureaux par typologie

Les bureaux investigués se situaient au 1<sup>er</sup>, 3<sup>ème</sup> et au 4<sup>ème</sup> étage du bâtiment. Les bureaux type « grand bureau de 2 personnes » sont présents uniquement au 4<sup>ème</sup> étage. Les bureaux type « bureau de 3 personnes » sont présents aux 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> étages (Figure 12).

---

<sup>15</sup> Selon l'appellation des occupants des bureaux

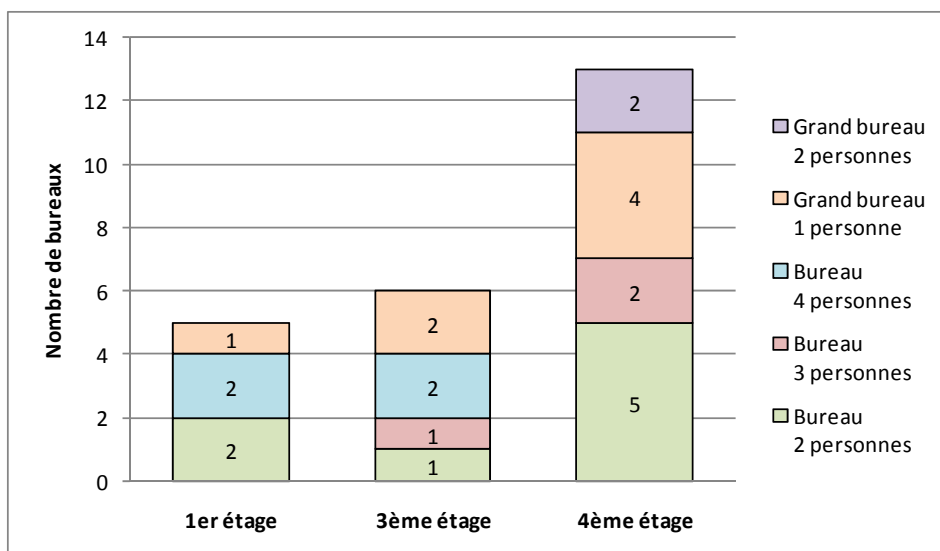


Figure 12 : Répartition des typologies de bureaux par étage

Les bureaux investigués ont deux orientations possibles : Nord-Ouest ou Sud-Est. Les bureaux type « Bureau de 2 personnes » et type « Grand bureau de 2 personnes » ont uniquement une orientation Sud-Est, tandis que les bureaux type « Bureaux de 3 personnes » une orientation Nord-Ouest (Figure 13).

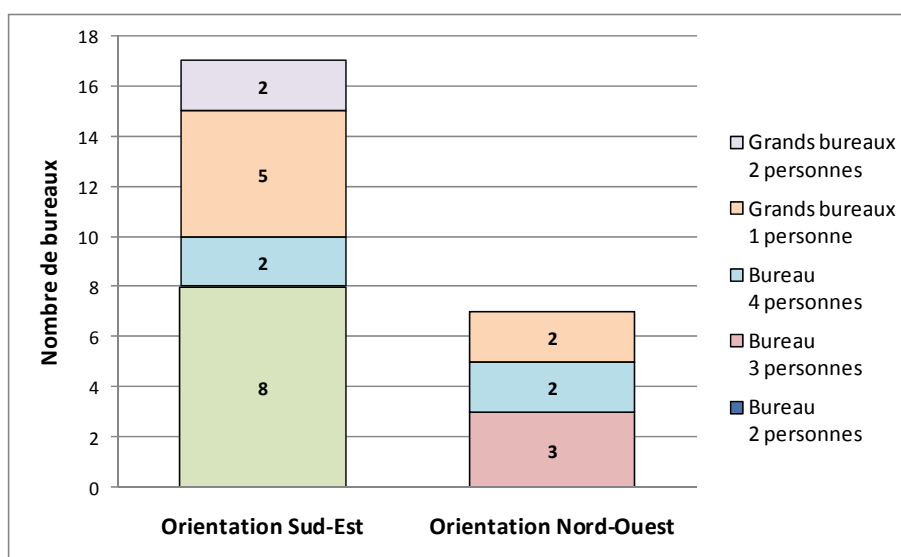


Figure 13 : Répartition des typologies de bureaux en fonction de l'orientation

Les surfaces de ces bureaux sont comprises entre 13 et 42 m<sup>2</sup>. Les bureaux de plus petite taille sont les « bureaux de 2 personnes » et les « grands bureaux d'une personne » (Figure 14).

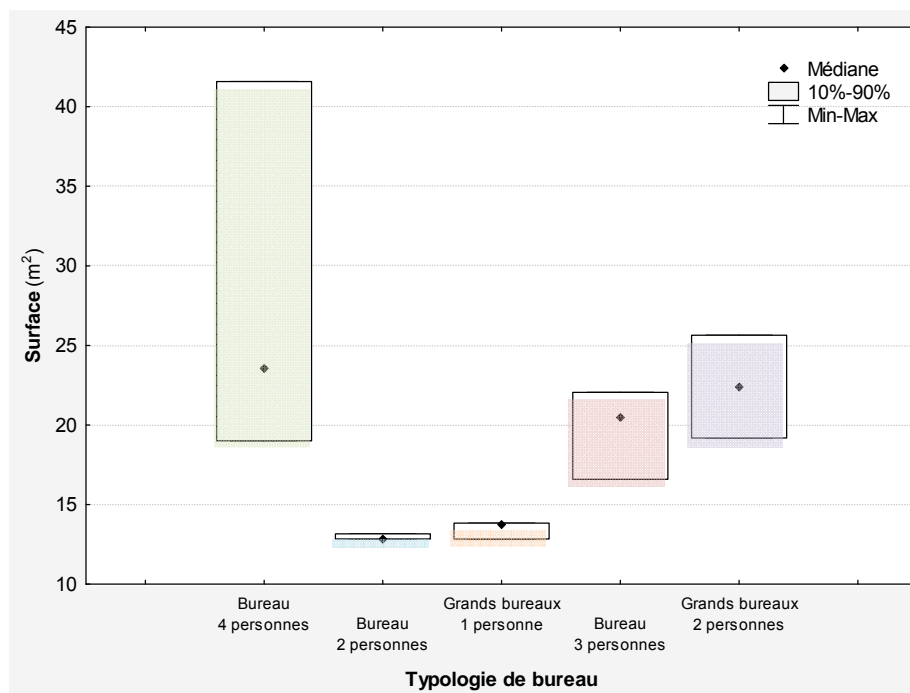


Figure 14 : Répartition des surfaces de bureaux par typologie

Les bureaux sont tous climatisés, ils sont alimentés par deux centrales de traitement d'air CTA1 et CTA2. Les 2 centrales de traitement d'air, de conception identique, se trouvent en terrasse. Elles alimentent l'ensemble des bureaux du bâtiment par des soufflages simples. Un recyclage de l'air est réalisé au niveau de chaque centrale. L'air des bureaux est repris au niveau des bouches d'extraction pour être réintroduit en partie dans le système de traitement de l'air avec l'air neuf. L'autre partie de l'air extrait des locaux est rejetée à l'extérieur du bâtiment.

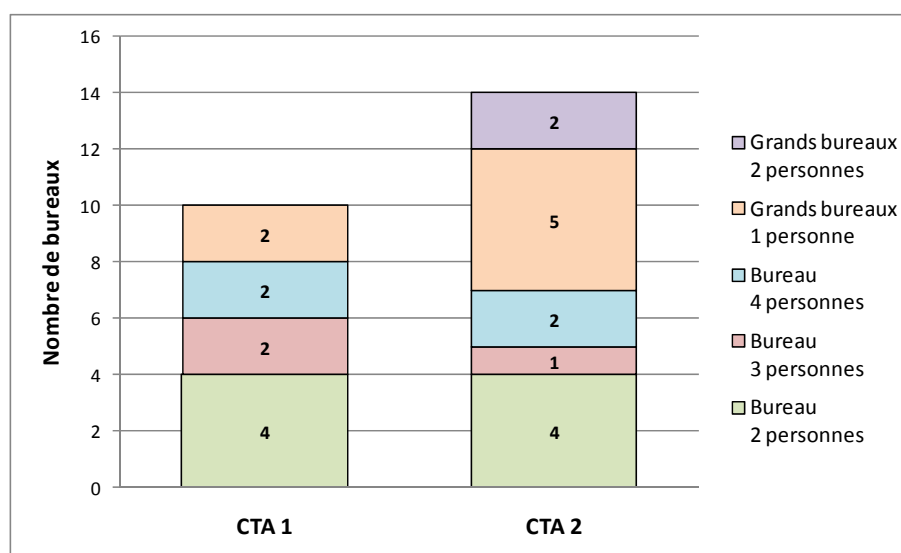


Figure 15 : Répartition des typologies de bureau par CTA

## **5.2 DESCRIPTION DE LA POPULATION INCLUE (VOLONTAIRE)**

### **5.2.1 CARACTERISTIQUES PERSONNELLES**

Trente et une personnes ont participé à l'étude, sur la base du volontariat, parmi elles, 14 hommes et 17 femmes âgés de 24 à 62 ans, la moyenne d'âge étant de 38 ans.

Il s'agit essentiellement de cadres ingénieurs, chercheurs (84%, soit 26 personnes) auxquels s'ajoutent des secrétaires, comptables ou documentaliste (13%, soit 4 personnes). Un des volontaires est un cadre travaillant plus particulièrement dans l'informatique.

Vingt-cinq des volontaires (81%) sont non fumeurs et parmi ces derniers, dix (32%) ont déjà fumé. Une seule personne déclare être exposée quotidiennement à la fumée de cigarette de manière passive (cf. Tableau 13).

### **5.2.2 OCCUPATION DES BUREAUX**

Les volontaires sont répartis sur 3 étages du bâtiment (le premier, le troisième et le quatrième), dans des bureaux pour une à 4 personnes et occupent leur bureau depuis 5 à 23 mois. Il s'agit en effet d'une occupation des bureaux récente qui a débuté en janvier 2009 pour 36% des volontaires et en février 2009 pour 16% d'entre eux, les autres étant arrivés plus tard.

Les individus passent en moyenne 34 heures dans leur bureau par semaine, soit selon les personnes, entre 16 et 48 heures. 45% des personnes laissent leur porte le plus souvent ouverte et 32% le plus souvent fermée, pour les autres, elle est parfois ouverte et parfois fermée. Les habitudes d'aération par ouverture de la (des) fenêtre(s) du bureau sont variables. Certains individus n'ouvrent jamais (4 personnes, soit 15%), d'autres ouvrent moins d'une fois par semaine (32% des individus), d'autres encore plus d'une fois par semaine (38%) et enfin quatre personnes (15%) ouvrent tous les jours (cf. Tableau 13).

### **5.2.3 MODE DE TRANSPORT**

Pour se rendre quotidiennement au travail, 64% des personnes utilisent les transports en commun, 32% la voiture et une seule personne se rend au bureau à pied.

Les trajets aller-retour varient entre 10 min pour le trajet à pied et 4h en voiture ou transport en commun. Lors des jours non travaillés, la marche à pied est utilisée par 19,3% des personnes, les transports en commun par 25,8% et la voiture par 48,4% des participants (cf. Tableau 13).

### **5.2.4 CARACTERISTIQUES DU DOMICILE DES PARTICIPANTS**

Parmi les volontaires, 77,4% habitent en milieu urbain, 12,9% dans un environnement semi-urbain et 9,7% à la campagne.

Peu de personnes possèdent des textiles muraux (une seule personne) et peu ont principalement de la moquette dans leur habitation (cinq personnes).

Les personnes possèdent deux télévisions maximum à leur domicile et jusqu'à 12 ordinateurs (utilisation professionnelle). Le temps passé devant la télévision

varie de 0 à 50 heures par semaine et le temps de fonctionnement des ordinateurs varie entre 2h et 168h hebdomadaires.

La plupart des individus (71,4%) déclarent ouvrir les fenêtres de leur habitation tous les jours, les autres les ouvrant une fois par semaine (cf. Tableau 13).

### 5.2.5 ALIMENTATION

Les habitudes alimentaires déclarées sont présentées dans le Tableau 12 et dans le Tableau 13. La majorité des personnes (71%) consomme du poisson plus de quatre fois par mois mais moins de quatre fois par semaine. Ce taux diminue si seuls les poissons gras sont considérés (45,2%). Deux volontaires mangent du poisson au moins quatre fois par semaine.

La plupart des participants (74,2%) consomment des crustacés moins de quatre fois par mois, soit moins d'une fois par semaine.

Environ la moitié des personnes (54,84%) consomment de la viande, de la charcuterie et des œufs quatre fois par semaine et plus et environ la moitié des personnes consomment des produits laitiers tous les jours (51,6%) ainsi que du beurre et de l'huile (58,1%).

Tableau 12 : Fréquences de consommations alimentaires déclarées

Fréquence de consommation déclarée	Jamais	Moins de 4 fois par mois	Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine	4 fois par semaine et plus	Tous les jours
<b>Poisson</b>	0%	22,58%	70,97%	6,45%	0%
<b>Poisson gras</b>	3,23%	51,61%	45,16%	0%	0%
<b>Crustacés</b>	16,13%	74,19%	6,45%	3,23%	0%
<b>Viande/charcuterie/œufs</b>	0%	0%	19,35%	54,84%	25,81%
<b>Produits laitiers</b>	3,23%	0%	9,68%	35,48%	51,61%
<b>Beurre et huile</b>	3,23%	0%	6,45%	32,26%	58,06%

### 5.2.6 SYNTHÈSE DE L'ANALYSE DESCRIPTIVE

Le Tableau 13 présente les résultats de l'enquête par questionnaire pour les variables qualitatives et fréquentielles.

Tableau 13 : Synthèse des réponses au questionnaire pour les variables qualitatives et fréquentielles

Type		Nombre	Pourcentage
<b>Sexe</b>	Femme	17	54,84
	Homme	14	45,16

<b>Age</b>	<30 ans	8	25,81
	30-40	10	32,26
	40-50	11	35,48
	>50	2	6,45
<b>Profession</b>	cadre	26	83,87
	non cadre	4	12,9
	Cadre (informatique)	1	3,23
<b>Statut tabagique</b>	Non fumeur	25	80,65
	Fumeur	6	19,35
<b>Parmi les non fumeurs, statut tabagique passé</b>	N'a jamais fumé	15	48,39
	A déjà été fumeur	10	32,26
<b>Tabagisme passif</b>	Non	24	77,42
	Ne sais pas	6	19,35
	Oui	1	3,23
<b>Etage</b>	4eme	20	64,52
	3eme	6	19,35
	1er	5	16,13
<b>Travaux dans le bureau depuis l'arrivée</b>	Non	29	93,55
	ne sait pas	1	3,23
	Oui	1	3,23
<b>Autre pièce le plus souvent fréquentée</b>	Salle de réunion	9	29,03
	Café	9	29,03
	Tous équivalents	6	19,35
	Autre pièce	3	9,68
	Autre bureau	2	6,45
	NA	2	6,45
<b>Ouverture de la porte du bureau</b>	ouverte	14	45,16
	fermée	10	32,26
	moitié/moitié	7	22,58
<b>Ouverture hebdomadaire des fenêtres</b>	Une fois par semaine ou plus	12	38,71
	Moins d'une fois par semaine	10	32,26
	Tous les jours	5	16,13
	Jamais	4	12,9
<b>Date de fabrication des ordinateurs dans les bureaux</b>	2009	17	54,84
	2007	6	19,35
	2010	4	12,9
	2008	3	9,68
	2006	1	3,23
<b>Date de fabrication des écrans</b>	2008	15	48,39
	2009	7	22,58
	2007	6	19,35
	2003	1	3,23

	2006	1	3,23
<b>Mode de transport pour se rendre au bureau</b>	Transports en commun (RER, train, avion)	20	64,52
	Voiture/Bus	10	32,26
	Marche à pied	1	3,23
<b>Mode de transport le plus utilisé pour les loisirs</b>	Voiture/Bus	15	48,39
	Transports en commun (RER, train, avion)	8	25,81
	Marche à pied	6	19,35
	Tous	2	6,45
<b>Environnement de l'habitat principal</b>	Urbain	24	77,42
	Semi-urbain	4	12,9
	Rural	3	9,68
<b>Moquette majoritaire dans l'habitat</b>	Non	26	83,87
	Oui	5	16,13
<b>Textiles d'ameublement majoritaires dans l'habitat</b>	Non	30	96,77
	Oui	1	3,23
<b>Consommation de poisson</b>	Moins de 4 fois par semaine	22	70,97
	Moins de 4 fois par mois	7	22,58
	Plus de 4 fois par semaine	2	6,45
<b>Consommation de poisson gras</b>	Moins de 4 fois par mois	16	51,61
	Moins de 4 fois par semaine	14	45,16
	Jamais	1	3,23
<b>Consommation de crustacés</b>	Moins de 4 fois par mois	23	74,19
	Jamais	5	16,13
	Moins de 4 fois par semaine	2	6,45
	Plus de 4 fois par semaine	1	3,23
<b>Consommation de viande</b>	Moins de 4 fois par semaine	17	54,84
	Tous les jours	8	25,81
	Moins de 4 fois par mois	6	19,35
<b>Consommation de lait</b>	Tous les jours	16	51,61
	4 fois par semaine et +	11	35,48
	Moins de 4 fois par semaine	3	9,68
	Jamais	1	3,23
<b>Consommation de beurre</b>	Tous les jours	18	58,06
	Plus de 4 fois par semaine	10	32,26
	Moins de 4 fois par semaine	2	6,45
<b>Façades</b>	SE	23	74,19
	NO	8	25,81
<b>CTA</b>	1	16	51,61
	2	15	48,39

## 5.3 CONCENTRATIONS EN PBDE DANS LE SANG

### 5.3.1 DESCRIPTION DES CONCENTRATIONS SANGUINES MESUREES

#### 5.3.1.1 DESCRIPTION DE LA DISTRIBUTION DE CHAQUE CONGENERE

Les concentrations en PBDE mesurées dans le sang sont décrites dans le Tableau 14 et sur les Figure 16 et Figure 17. Les bordereaux d'analyse figurent en annexe 8.

Tous les congénères recherchés ont été détectés dans 24 des échantillons analysés. Les BDE1, BDE12, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183 et BDE206 et BDE209 ont été détectés dans tous les échantillons.

La somme des PBDE recherchés est comprise entre 0,21 et 12,46 ng/g de sérum. Le profil de congénères des PBDE dans le sérum est dominé par le BDE209 suivi du BDE1 (cf. Figure 16 et Figure 17). Le BDE209 représente en moyenne 76% de la somme et les BDE1 représentent environ 14%.

En considérant les médianes, moins sensibles à la présence d'outliers (cf. Figure 18), Les concentrations sanguines des congénères peuvent être classées dans l'ordre suivant :

**BDE209>BDE1>BDE206>BDE153>BDE12>BDE47>BDE154>BDE183>BDE 99>BDE 100>BDE 28.**

Tableau 14 : Description des concentrations sanguines en PBDE (ng/g de sérum)

Variable	N	Moyenne	Ecart-type	Minimum	1er quartile	Médiane	3ème quartile	Maximum
BDE1	31	0,212	0,217	nd	0,053	0,156	0,326	1,034
BDE12	31	0,010	0,004	0,003	0,006	0,009	0,015	0,017
BDE28	31	0,007	0,007	nd	0,001	0,003	0,014	0,022
BDE47	31	0,006	0,003	0,003	0,004	0,006	0,008	0,013
BDE100	31	0,003	0,002	nd	0,002	0,003	0,003	0,013
BDE99	31	0,007	0,014	0,002	0,003	0,003	0,006	0,081
BDE154	31	0,103	0,529	nd	0,005	0,005	0,01	2,951
BDE153	31	0,025	0,065	0,003	0,006	0,01	0,017	0,365
BDE183	31	0,007	0,011	0,001	0,003	0,004	0,007	0,064
BDE206	31	0,042	0,077	0,005	0,014	0,018	0,029	0,324
BDE209	31	1,582	2,056	0,084	0,513	1,248	1,759	11,623
ΣPBDEs	31	2,004	2,283	0,213	0,778	1,456	2,118	12,46
ΣPBDEs2	31	1,782	2,201	0,124	0,585	1,285	1,821	11,78



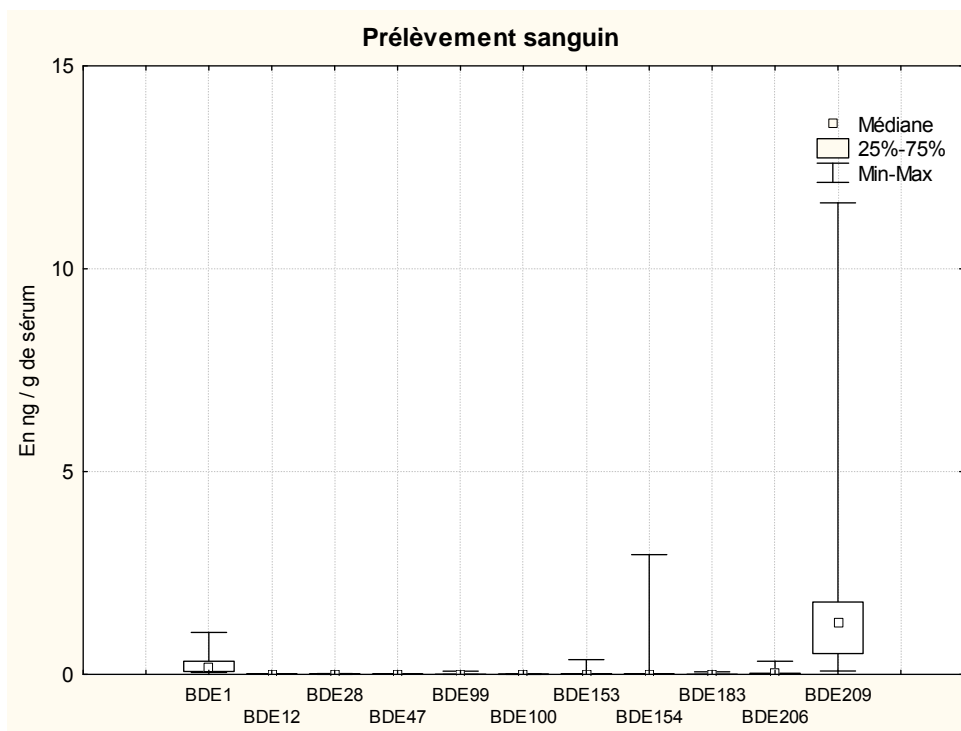


Figure 16 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés, des prélèvements sanguins

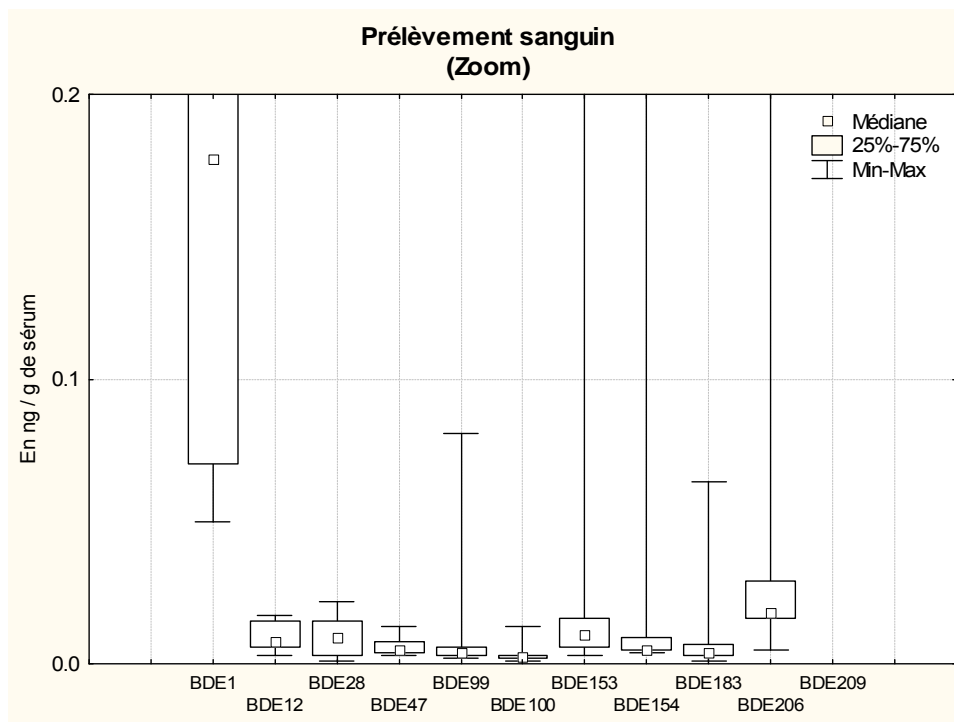


Figure 17 : Zoom sur la Figure 16

Les histogrammes des différents congénères sont représentés sur la Figure 18. Les histogrammes des sommes de PBDE sont représentés sur la Figure 19.

Aucune des distributions n'est normale, ceci ayant été vérifié par des tests de la normalité de Shapiro, des tests non paramétriques d'hypothèse sont utilisés par la suite. La transformation logarithmique n'est pas réalisable pour quatre des congénères en raison de valeurs nulles. Parmi les autres congénères, quatre seulement présentent une distribution log-normale, la transformation logarithmique n'a donc pas été retenue.

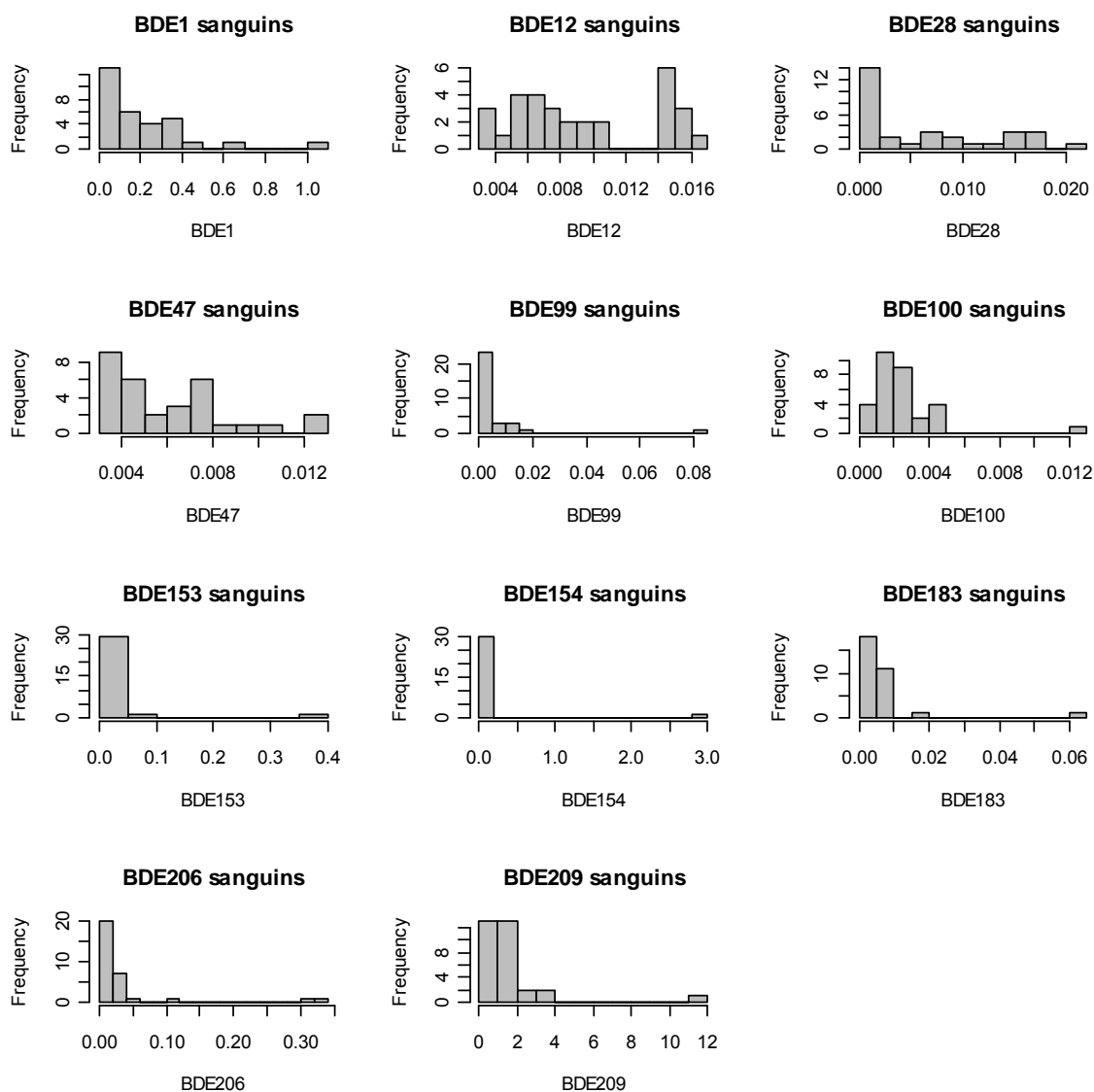


Figure 18 : Histogrammes de répartition des différents congénères (en ng/g de sérum).

### 5.3.1.2 DESCRIPTION DES SOMMES DE PBDE

Comme indiqué au paragraphe 4.7.2, en raison des incertitudes importantes pesant sur l'analyse des BDE1 et BDE12, deux types de sommes ont été calculés :

- **PBDEs** = somme de l'ensemble des 11 congénères recherchés
- **PBDEs2** = somme des 9 congénères après exclusion des BDE1 et BDE12

Les histogrammes de répartition des deux sommes sont représentés sur la Figure 19. Les distributions ne semblent pas normales. La présence d'« outliers » (valeurs s'écartant fortement des autres) est observée. L'absence de normalité est confirmée par les tests de Shapiro, même après suppression des outliers.

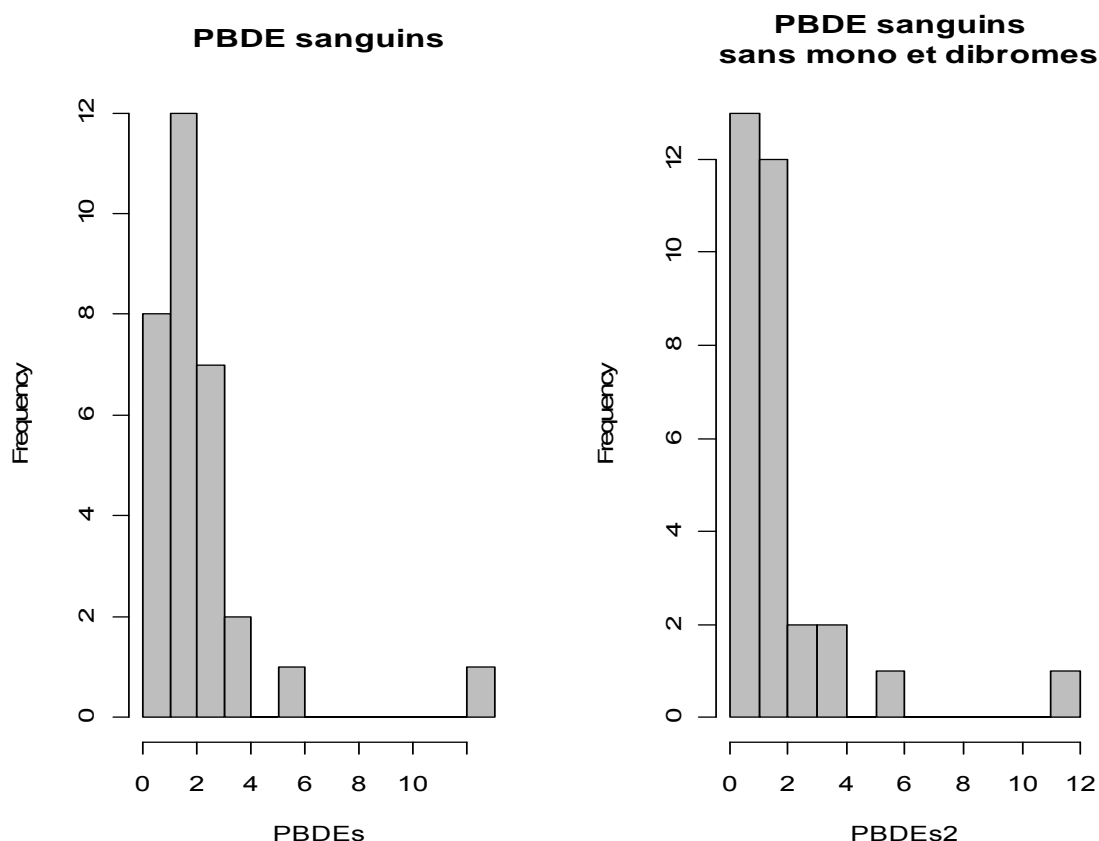


Figure 19 : Histogramme de répartition des sommes de PBDEs (en ng/g de sérum).

### 5.3.2 CORRELATION ENTRE LES CONCENTRATIONS SANGUINES DES DIFFERENTS CONGENERES

Le Tableau 15 présente les coefficients de corrélation de Spearman (en haut à droite de la matrice, cellule en vert) et les probabilités critiques p du test de nullité du coefficient de corrélation ajustées par la méthode de Holm pour les corrélations multiples (en bas à gauche de la matrice, cellules en bleu). La corrélation est considérée comme significative lorsque  $p < 0,05$ .

Il existe une corrélation positive significative entre les concentrations en BDE209, et les sommes PBDEs et PBDEs2. Ceci confirme l'importance de la présence du BDE209 dans les échantillons de sérum.

Il existe une corrélation positive entre le BDE12 et le BDE1 ( $r=0,58$ ) et entre le BDE100 et le BDE99 ( $r=0,74$ ). Le BDE153 est positivement corrélé avec les BDE154 et 183 (respectivement  $r=0,7$  et  $r=0,5$ ).

Les corrélations concernent donc des congénères ayant des taux de bromation proches ( $\pm$  un brome).

*Tableau 15 : Corrélation de Spearman entre les différents congénères*

	BDE1	BDE12	BDE28	BDE47	BDE100	BDE99	BDE153	BDE154	BDE183	BDE206	BDE209	PBDEs	PBDEs2
BDE1	****	0.584	0.134	0.049	0.030	0.134	-0.220	-0.232	-0.134	-0.123	0.386	0.533	0.391
BDE12	0.041	****	-0.158	0.049	0.177	0.112	-0.293	-0.343	-0.196	-0.504	0.161	0.206	0.153
BDE28	>0.999	>0.999	****	-0.197	-0.353	-0.128	-0.169	-0.145	-0.050	0.201	-0.047	0.023	-0.069
BDE47	>0.999	>0.999	>0.999	****	0.513	0.496	0.168	-0.066	0.433	0.162	0.382	0.281	0.396
BDE100	>0.999	>0.999	>0.999	0.219	****	0.742	0.566	0.394	0.417	0.160	0.224	0.215	0.273
BDE99	>0.999	>0.999	>0.999	0.300	<0.001	****	0.401	0.318	0.375	0.187	0.211	0.201	0.252
BDE153	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	0.064	>0.999	****	0.721	0.661	0.494	0.289	0.278	0.330
BDE154	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	<0.001	****	0.501	0.442	0.007	0.031	0.067
BDE183	>0.999	>0.999	>0.999	0.942	>0.999	>0.999	0.004	0.272	****	0.356	0.320	0.273	0.351
BDE206	>0.999	0.260	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	0.311	0.823	>0.999	****	0.191	0.255	0.227
BDE209	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	****	0.959	0.993
PBDEs	0.143	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	<0.001	****
PBDEs2	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	>0.999	<0.001	<0.001	****

### 5.3.3 PRESENTATION DES CONCENTRATIONS DE PBDE SANGUINS PAR BUREAU

Les résultats des prélèvements sanguins montrent une disparité de concentrations en somme de PBDE entre chaque bureau (de 0,21 à 12,46 ng/g de sérum) mais aussi au sein d'un même bureau investigué (d'un facteur 1 à 10 entre les deux personnes d'un même bureau) (cf. Figure 20).

La prise en compte ou non des BDE1 et 12 dans la somme ne modifie pas le profil de répartition des concentrations par bureau, ce qui est logique puisque le BDE1 ne représente en moyenne que 14% de la somme des BDE mesurés.

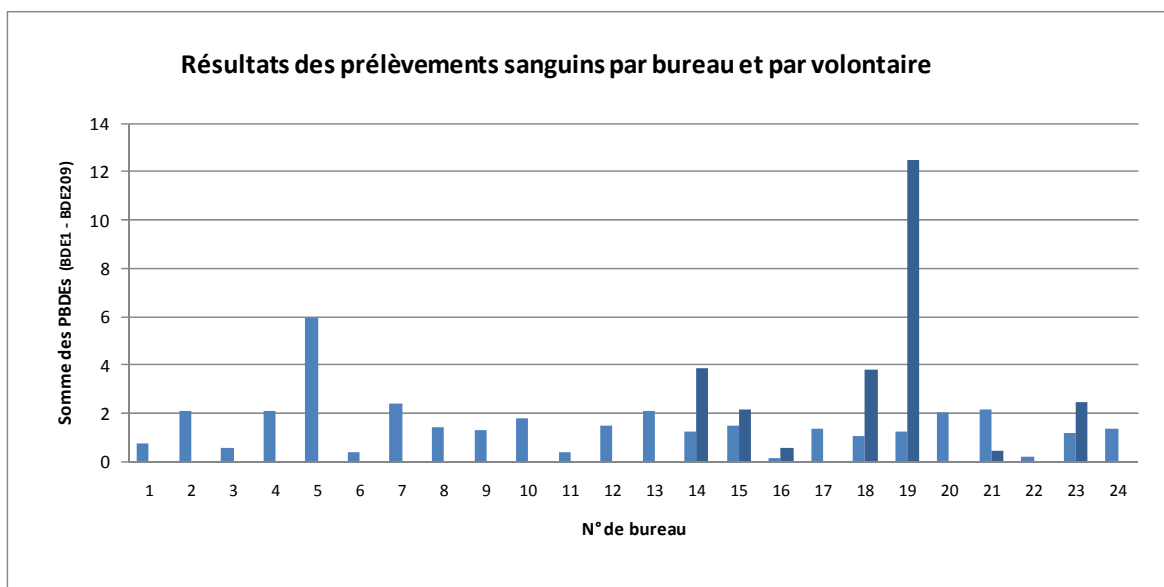


Figure 20 : Résultats en somme des PBDE étudiés dans les prélèvements sanguins (ng/g de sérum) par bureau (numérotés aléatoirement) et par personne

### 5.3.4 IDENTIFICATION DES OUTLIERS

Des outliers différents apparaissent selon les congénères considérés (cf. Figure 21). Cinq seront enlevés pour les analyses multivariées sans outliers (cf. 4.7.4).

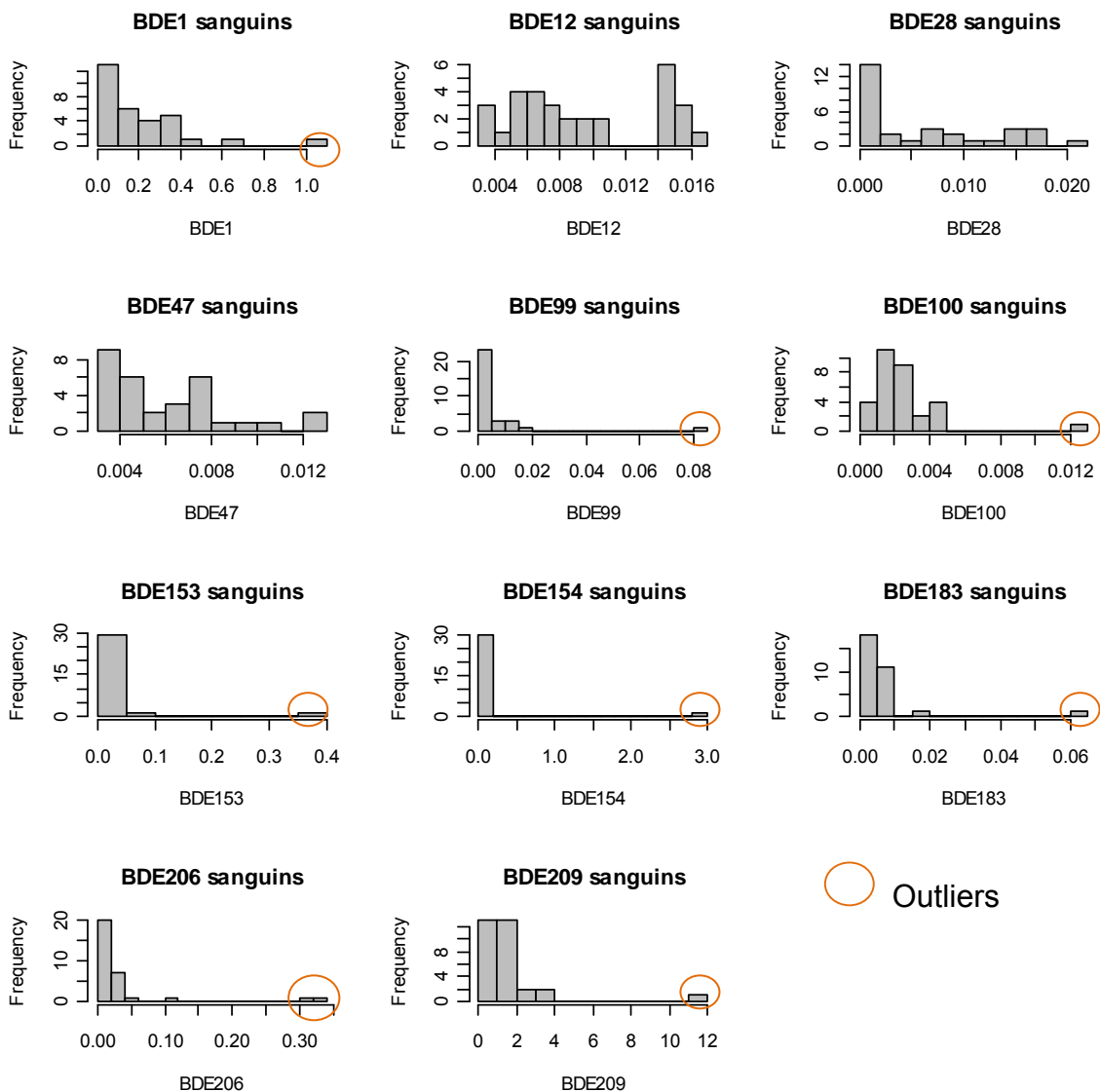


Figure 21 : Identifications des outliers pour les différents congénères (dans le sérum).

## 5.4 CONCENTRATIONS EN PBDE DANS L'AIR ET LES POUSSIÈRES

### 5.4.1 DESCRIPTION DE LA DISTRIBUTION DE CHAQUE CONGÉNÈRE SELON LES SUPPORTS

#### 5.4.1.1 PRELEVEMENT ACTIF DE L'AIR

Les concentrations en PBDE mesurées en phase gaz et en phase particulaire par prélèvement actif sont présentées dans le Tableau 16 et sur les

Figure 22 et Figure 23. Les bordereaux d'analyse figurent en annexe 8.

Les prélèvements actifs de l'air permettent d'échantillonner majoritairement les PBDE les plus volatils. Tous les congénères recherchés ont été détectés au moins dans 2 échantillons. La somme des PBDE dans l'air est comprise entre 2,8 ng/m<sup>3</sup> et 26,9 ng/m<sup>3</sup>. Le BDE1 est le congénère largement dominant (97% de la masse

totale en moyenne<sup>16</sup>), suivi du BDE12 en quantités nettement moindres (1,5 % de la masse totale en moyenne).

En considérant les médianes, moins sensibles à la présence d'outliers (cf. Figure 18), les concentrations des congénères peuvent être classées dans l'ordre suivant :

**BDE1>BDE12>BDE209>BDE28>BDE47>BDE206=BDE183>BDE99>BDE100**

Les BDE153 et BDE154 sont très peu retrouvés dans les échantillons d'air.

*Tableau 16 : Résultats par congénère de PBDE étudiés par prélèvements actifs (compartiment air) (en ng/m<sup>3</sup>)*

Nombre d'échantillons = 12	Nombre de valeur non nulles		Moyenne	Médiane	Ecart-type	Minimum	Maximum	1 <sup>er</sup> quartile	3 <sup>ème</sup> quartile
	Nombre de valeur non nulles								
BDE 1	12		9.495	8.51	6.441	2.779	26.398	4.805	12.041
BDE 12	12		0.151	0.101	0.142	0.007	0.442	0.05	0.254
BDE 28	12		0.02	0.019	0.008	0.01	0.043	0.015	0.023
BDE 47	12		0.018	0.017	0.01	0.003	0.037	0.009	0.022
BDE 99	10		0.009	0.009	0.004	0.002	0.015	0.007	0.012
BDE 100	10		0.007	0.006	0.004	0.001	0.013	0.003	0.009
BDE 153	2		0.009	0.009	0.004	0.006	0.012	0.006	0.012
BDE 154	5		0.006	0.001	0.009	0.001	0.022	0.001	0.005
BDE 183	11		0.01	0.012	0.003	0.006	0.012	0.006	0.012
BDE 206	11		0.012	0.012	0.005	0.006	0.021	0.006	0.019
BDE 209	12		0.029	0.024	0.015	0.012	0.052	0.014	0.042
ΣPBDEs	12		9.75	8.777	6.539	2.832	26.905	5.023	12.348
ΣPBDEs2	12		0.104	0.105	0.039	0.046	0.183	0.075	0.116

<sup>16</sup> Rappelons toutefois que les quantités de ce congénère ont pu être surestimées, cf. 4.4.6.2.

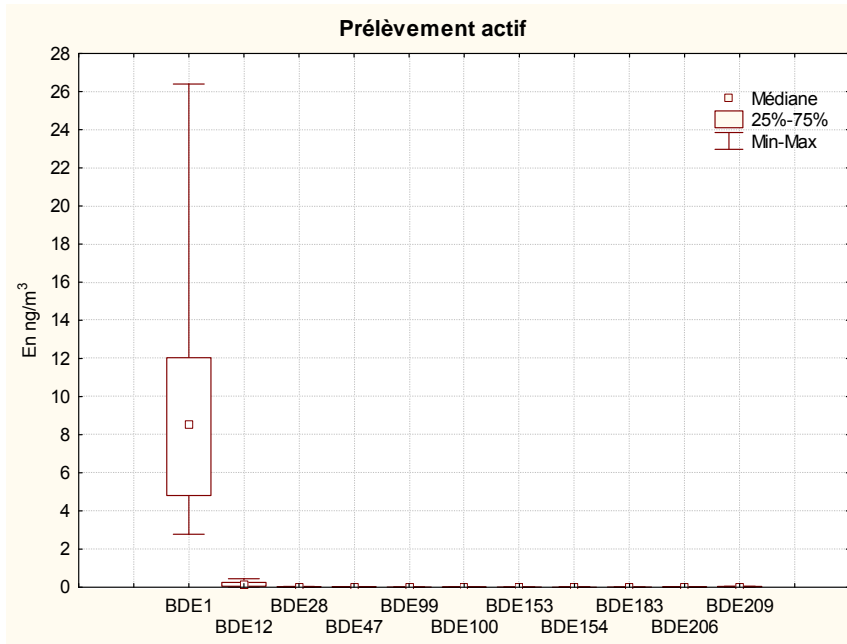


Figure 22 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements actifs (compartiment air)

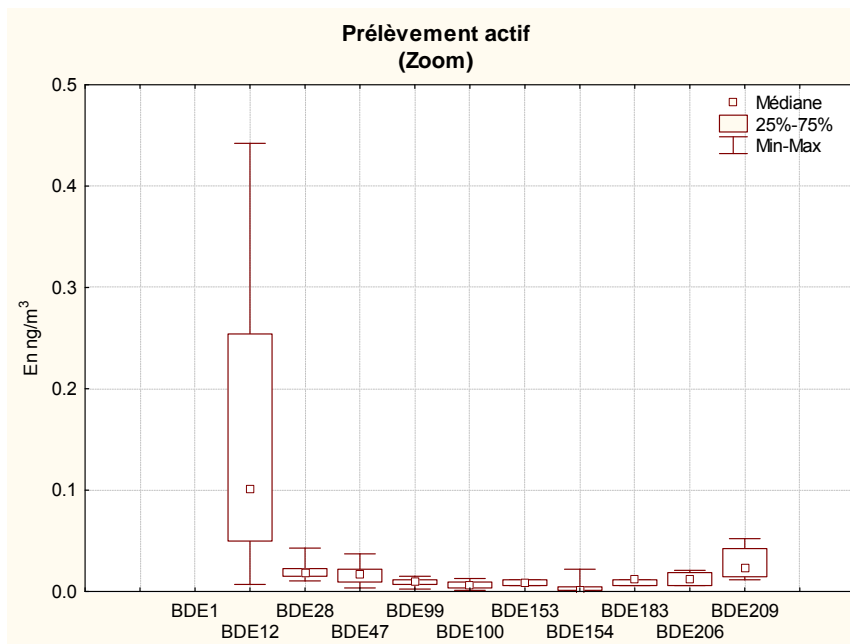


Figure 23 : Zoom sur la Figure 22



#### 5.4.1.2 PRELEVEMENT PASSIF DE L'AIR

Les résultats suivants correspondant aux prélèvements passifs sont exprimés en ng. Les taux d'échantillonnage lors du prélèvement passif n'étant pas connus<sup>17</sup>, les concentrations en ng/m<sup>3</sup> ne sont pas estimées.

Les masses de PBDE mesurées dans la phase gaz par prélèvement passif figurent dans le Tableau 17 et sur les Figure 24 et Figure 25. Les bordereaux d'analyse figurent en annexe 8.

Tous les congénères recherchés ont été détectés au moins dans 2 échantillons. La somme des PBDE dans l'air est comprise entre 19,5 ng et 100,82 ng. Le BDE1 est le congénère dominant (66% de la masse totale en moyenne<sup>18</sup>), suivi des BDE12 et BDE209 en quantités nettement moindres (8% et 12% de la masse totale en moyenne respectivement).

En considérant les médianes, moins sensibles à la présence d'outliers, les masses de congénères peuvent être classées dans l'ordre suivant :

**BDE1>BDE12>BDE209>BDE206>BDE99>BDE47>BDE28>BDE153>BDE100**

Les congénères présents majoritairement (BDE1, BDE12 et BDE209) sont les mêmes que dans les prélèvements actifs. Les BDE183 et BDE154 sont très peu retrouvés dans les échantillons d'air.

Tableau 17 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements passifs (compartiment air) (en ng)

Nombre d'échantillons = 24	Nombre de valeur	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Minimum	Maximum	1 <sup>er</sup> quartile	3 <sup>ème</sup> quartile
BDE 1	24	32.208	26	30.869	11	170	17.5	34.5
BDE 12	24	3.933	3.25	2.576	1.3	12.5	2.25	4.85
BDE 28	23	0.587	0.6	0.327	0.1	1.3	0.3	0.8
BDE 47	24	1.083	1.05	0.303	0.7	2	0.9	1.25
BDE 99	24	1.358	1.3	0.264	1	1.9	1.2	1.45
BDE 100	24	0.229	0.2	0.168	0.1	0.7	0.1	0.3
BDE 153	7	0.393	0.25	0.283	0.25	1	0.25	0.5
BDE 154	3	0.267	0.25	0.029	0.25	0.3	0.25	0.3
BDE 183	2	0.375	0.375	0.177	0.25	0.5	0.25	0.5
BDE 206	24	3.138	2.4	2.054	1.6	11	2.2	3.05
BDE 209	24	5.967	2.65	9.83	1	49	1	6.6
ΣPBDEs	24	48.658	43.9	32.928	19.55	180.2	29.375	55.45
ΣPBDEs2	24	12.517	8.4	11.874	6.1	63.2	6.9	12.6

<sup>17</sup> La littérature indique un taux d'échantillonnage pouvant varier de 2,5 à 5 m<sup>3</sup>/j pour prélèvement passif de l'air avec un échantillonneur en inox [Toms, 2009].

<sup>18</sup> Rappelons toutefois que les quantités de ce congénère ont pu être surestimées, cf. 4.4.6.2

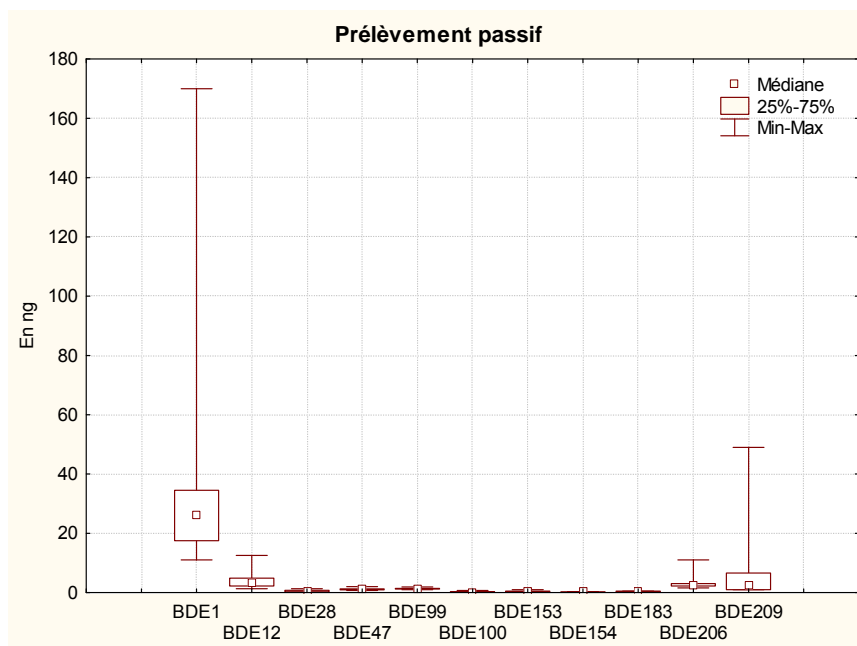


Figure 24 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements passifs (compartiment air)

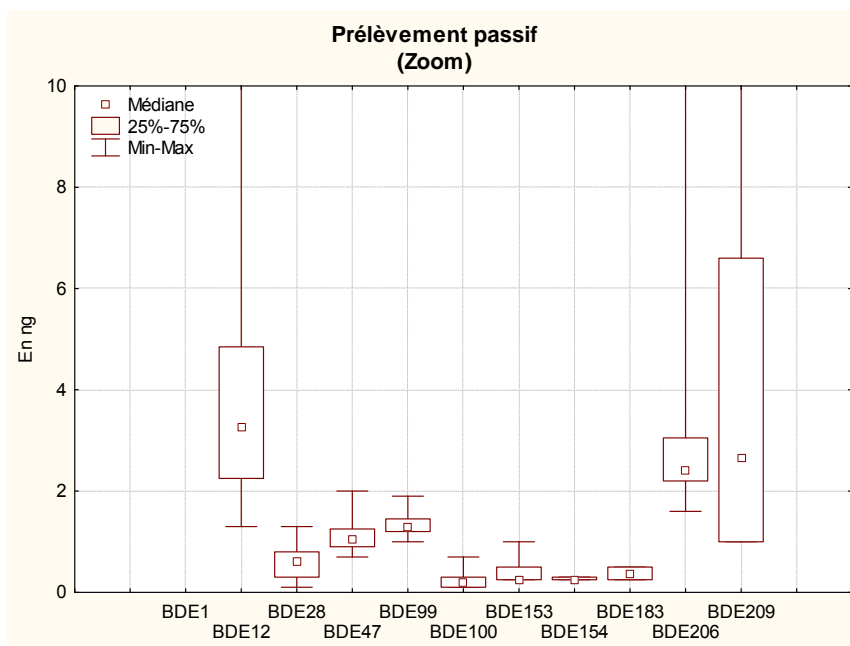


Figure 25 : Zoom sur la Figure 24

#### 5.4.1.3 PRELEVEMENTS SURFACIQUES

Les résultats correspondant aux prélèvements surfaciques sont exprimés en ng/100cm<sup>2</sup>.

➤ **Sur plaque :**

Ces prélèvements concernent les poussières déposées en novembre 2010 (28 jours), sur une plaque de 100 cm<sup>2</sup> de composition proche de celle des bureaux (contreplaqué). Les plaques étaient disposées à 1m80 du sol, en raison des contraintes de terrain.

Les masses de PBDE mesurées dans les poussières déposées sur les plaques figurent dans le Tableau 18 et sur les Figure 26 et Figure 27. Les bordereaux d'analyse figurent en annexe 8.

Les congénères BDE1, BDE153 et BDE154 n'ont pas été détectés dans les poussières déposées sur ces plaques. La somme des PBDE dans les poussières est comprise entre 1,2 ng/100cm<sup>2</sup> et 19,3 ng/100cm<sup>2</sup>.

Le profil de congénères des PBDE obtenu par prélèvement surfacique sur plaque est dominé par le BDE209 suivi des BDE100, BDE206 et BDE99 (cf. Tableau 18 et Figure 26).

*Tableau 18 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une plaque artificielle (compartiment poussières) (en ng/100cm<sup>2</sup>)*

Nombre d'échantillons = 24	Nombre de valeur	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Minimum	Maximum	1 <sup>er</sup> quartile	3 <sup>ème</sup> quartile
<b>BDE 1</b>	0							
<b>BDE 12</b>	12	0.233	0.2	0.049	0.2	0.3	0.2	0.3
<b>BDE 28</b>	1	0.2	0.2		0.2	0.2	0.2	0.2
<b>BDE 47</b>	2	0.2	0.2	0.000	0.2	0.2	0.2	0.2
<b>BDE 99</b>	13	0.762	0.8	0.180	0.4	1	0.6	0.9
<b>BDE 100</b>	13	1.192	1.3	0.202	0.8	1.4	1	1.3
<b>BDE 153</b>	0							
<b>BDE 154</b>	0							
<b>BDE 183</b>	15	0.373	0.2	0.231	0.2	0.8	0.2	0.6
<b>BDE 206</b>	19	0.614	0.6	0.350	0.2	1.2	0.3	0.8
<b>BDE 209</b>	24	2.021	1.35	2.967	0.7	15.6	0.85	2
<b>ΣPBDEs</b>	24	3.940	3.55	3.551	1.2	19.3	1.865	4.45
<b>ΣPBDEs2</b>	24	3.823	3.35	3.512	1.2	19.1	1.815	4.3

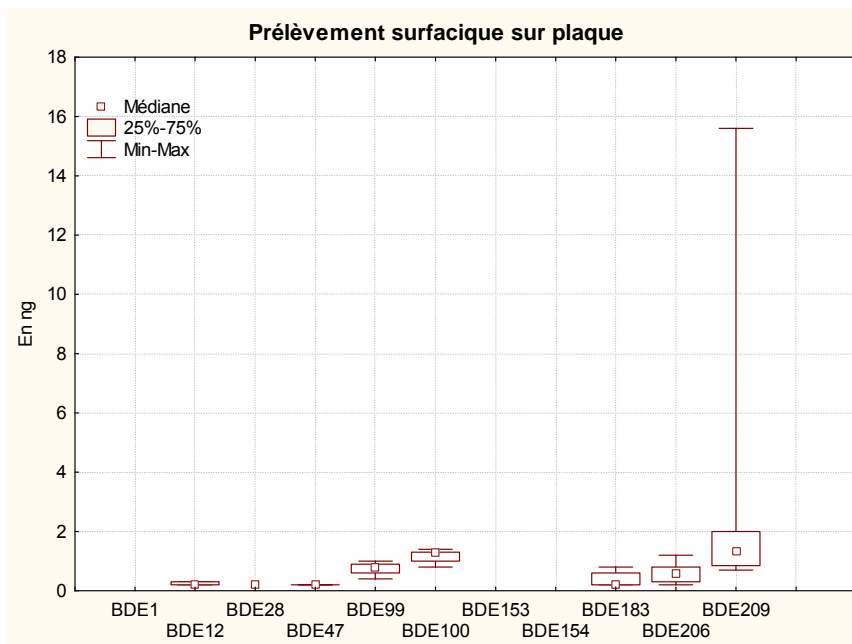


Figure 26 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une plaque artificielle (compartiment poussières)

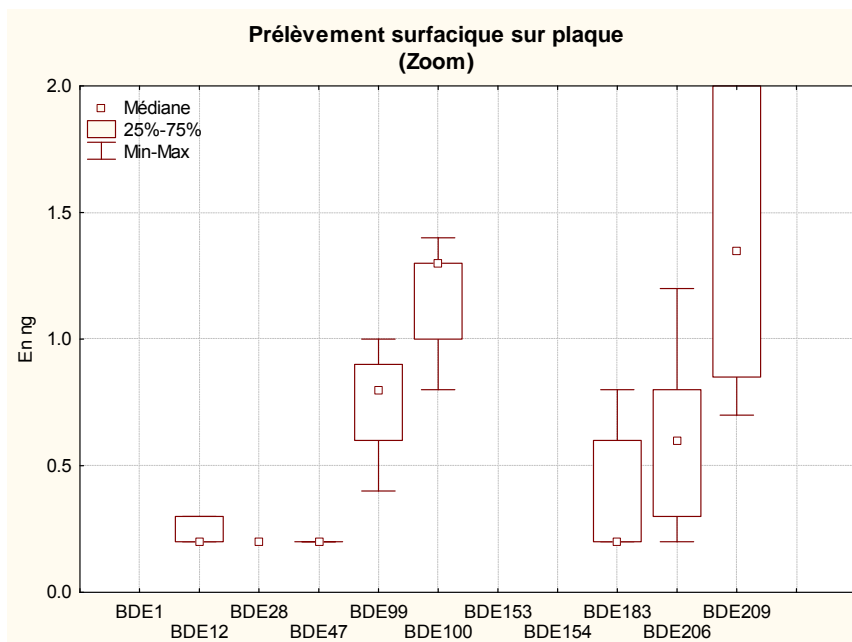


Figure 27 : Zoom sur la Figure 26

➤ **Sur armoire :**

Les masses de PBDE mesurées dans les poussières déposées prélevées à l'aide de lingettes figurent dans le Tableau 19 et sur les Figure 28 et Figure 29. Les bordereaux d'analyse figurent en annexe 8.

Ces prélèvements concernent les poussières déposées sur 100 cm<sup>2</sup> d'armoires hautes (environ 1m80). Ces prélèvements présentaient l'avantage d'obtenir des échantillons de poussières de volume plus important que sur les plaques. Toutefois, la durée de déposition des poussières sur ces surfaces n'est pas connue<sup>19</sup>.

La somme des PBDE dans les poussières sur les armoires est comprise entre 0,8 ng/100cm<sup>2</sup> et 20,1 ng/100cm<sup>2</sup>. Cette gamme de concentration est similaire à celle obtenue lors des prélèvements sur plaques.

Les congénères BDE1, BDE100, BDE153, BDE154 et BDE183 n'ont pas été détectés dans les poussières déposées sur armoire. Le profil de congénères des PBDEs obtenu par prélèvement surfacique sur armoire est dominé par le BDE209 suivi des BDE206 et BDE47.

Tableau 19 : Résultats par congénères de PBDE étudiés par prélèvements surfaciques déposées sur une armoire (compartiment poussières) (en ng/100cm<sup>2</sup>)

Nombre d'échantillons = 24	Nombre de valeurs non nulles	Moyenne	Médiane	Ecart-type	Minimum	Maximum	1 <sup>er</sup> quartile	3 <sup>ème</sup> quartile
<b>BDE 1</b>	0							
<b>BDE 12</b>	5	0.24	0.2	0.055	0.2	0.3	0.2	0.3
<b>BDE 28</b>	1	0.43	0.43		0.43	0.43	0.43	0.43
<b>BDE 47</b>	7	0.56	0.4	0.407	0.3	1.42	0.3	0.71
<b>BDE 99</b>	4	0.375	0.4	0.15	0.2	0.5	0.25	0.5
<b>BDE 100</b>	0							
<b>BDE 153</b>	0							
<b>BDE 154</b>	0							
<b>BDE 183</b>	0							
<b>BDE 206</b>	17	0.459	0.4	0.249	0.2	1.01	0.2	0.61
<b>BDE 209</b>	24	5.754	3.6	5.170	0.8	17.91	1.85	7.635
<b>ΣPBDEs</b>	24	6.373	4.35	5.652	0.8	20.1	2.1	8.725
<b>ΣPBDEs2</b>	24	6.323	4.25	5.643	0.8	20.1	2.1	8.475

<sup>19</sup> Si le dessus des armoires n'a pas été essuyé pendant le mois de prélèvement, la date de nettoyage avant la campagne de prélèvements n'est pas connue.

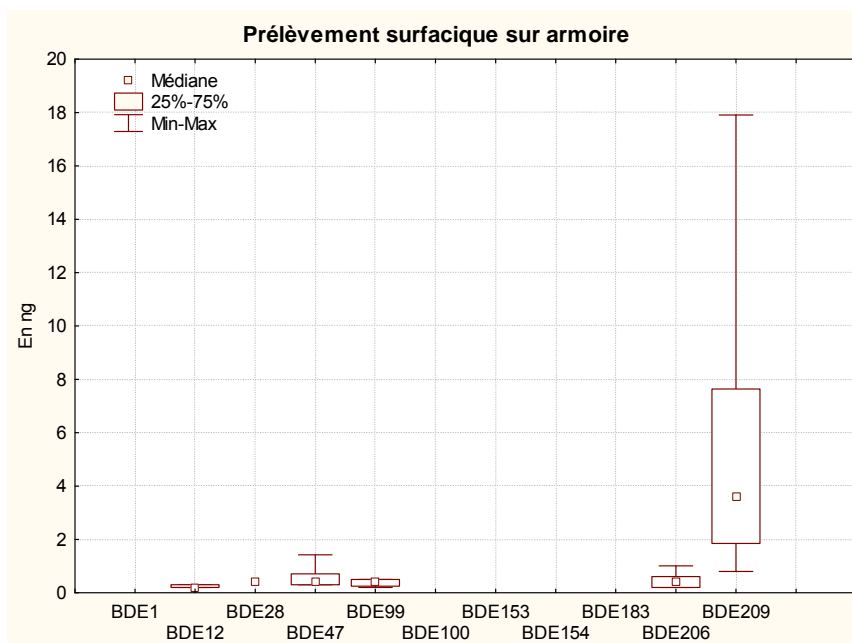


Figure 28 : Boîtes à moustache des résultats, par congénères de PBDEs étudiés par prélèvements surfaciques déposés sur une armoire (compartiment poussières)

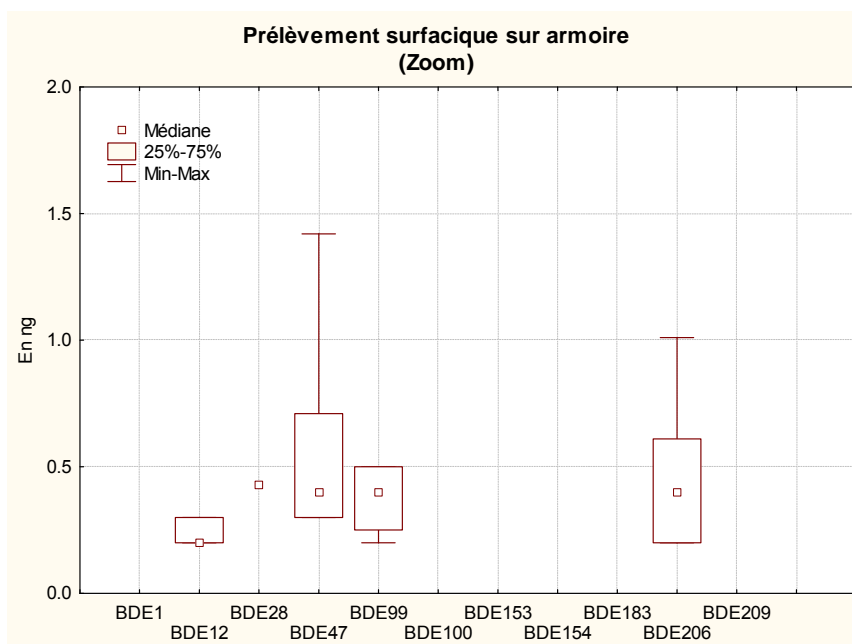


Figure 29 : Zoom sur la Figure 28

#### 5.4.2 DESCRIPTION DES SOMMES DE PBDE

Les histogrammes des sommes de PBDE sur les différents supports sont représentés sur la Figure 30.

Aucune des distributions n'est normale, ceci ayant été vérifié par des tests de la normalité de Shapiro, des tests non paramétriques d'hypothèse sont utilisés par la suite.

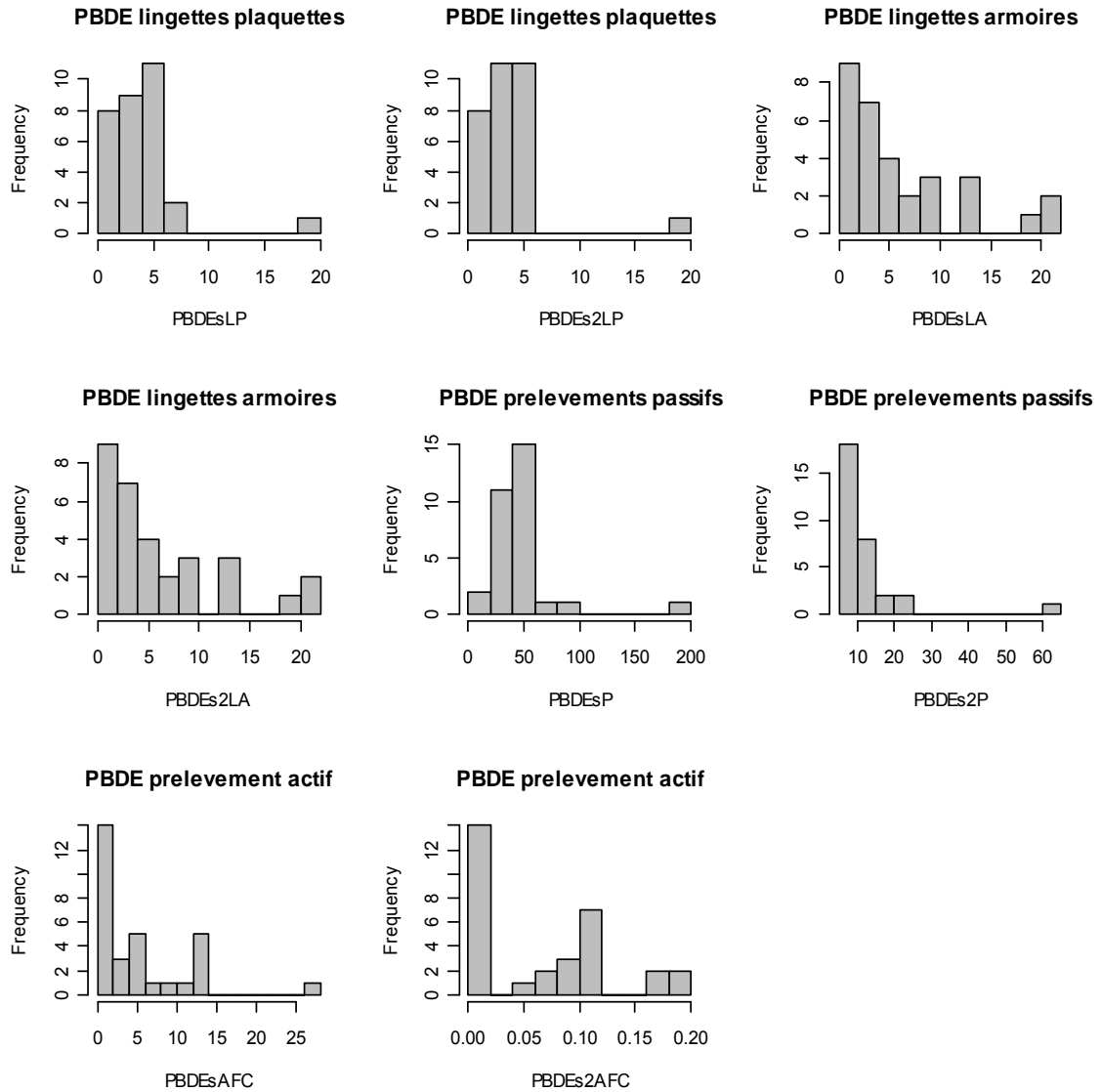


Figure 30 : Histogrammes de répartition des PBDEs sur les différents supports

### 5.4.3 COMPARAISON DES QUANTITES DES DIFFERENTS CONGENERES, PAR TYPE DE SUPPORT DE PRELEVEMENT

#### 5.4.3.1 PRELEVEMENT ACTIF D'AIR

Le Tableau 20 présente les coefficients de corrélation de Spearman (en haut à droite de la matrice, cellules en vert) et les probabilités critiques p du test de nullité du coefficient de corrélation ajustées par la méthode de Holm pour les corrélations multiples (en bas à gauche de la matrice, cellules en bleu). La corrélation est considérée comme significative lorsque  $p < 0,05$ .

Dans l'air prélevé par prélèvements actifs, les quantités de congénères sont presque toutes corrélées entre elles.

Tableau 20 : Corrélations de Spearman entre les congénères de PBDE dans l'air (prélèvements actifs)

	BDE209 AFC	BDE206 AFC	BDE183 AFC	BDE154 AFC	BDE153 AFC	BDE100 AFC	BDE99 AFC	BDE47 AFC	BDE28 AFC	BDE12 AFC	BDE1 AFC
BDE209AFC	*****	0.626	0.912	0.848	0.570	0.816	0.828	0.885	0.926	0.776	0.796
BDE206AFC	0.002	*****	0.681	0.283	0.248	0.718	0.648	0.804	0.733	0.795	0.844
BDE183AFC	<0.001	0.001	*****	0.755	0.429	0.847	0.835	0.882	0.933	0.770	0.778
BDE154AFC	<0.001	0.371	<0.001	*****	0.539	0.646	0.665	0.654	0.727	0.398	0.512
BDE153AFC	0.008	0.371	0.097	0.014	*****	0.598	0.550	0.606	0.582	0.262	0.350
BDE100AFC	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.005	*****	0.963	0.957	0.854	0.668	0.722
BDE99AFC	<0.001	0.001	<0.001	0.001	0.012	<0.001	*****	0.920	0.790	0.690	0.650
BDE47AFC	<0.001	<0.001	<0.001	0.001	0.004	<0.001	<0.001	*****	0.932	0.824	0.865
BDE28AFC	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	0.006	<0.001	<0.001	<0.001	*****	0.807	0.902
BDE12AFC	<0.001	<0.001	<0.001	0.133	0.371	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	*****	0.894
BDE1AFC	<0.001	<0.001	<0.001	0.022	0.213	<0.001	0.001	<0.001	<0.001	<0.001	*****

#### 5.4.3.2 PRELEVEMENT PASSIF D'AIR

Seules les masses de BDE209 et BDE206 dans l'air sont corrélées ( $r=0,7$  ;  $p=0,002$ ) ainsi que les concentrations entre BDE100 et BDE99 ( $r=0,6$  ;  $p=0,02$ ). Les quantités de congénères sont moins corrélées entre elles que dans les prélèvements actifs (cf. Figure 31).



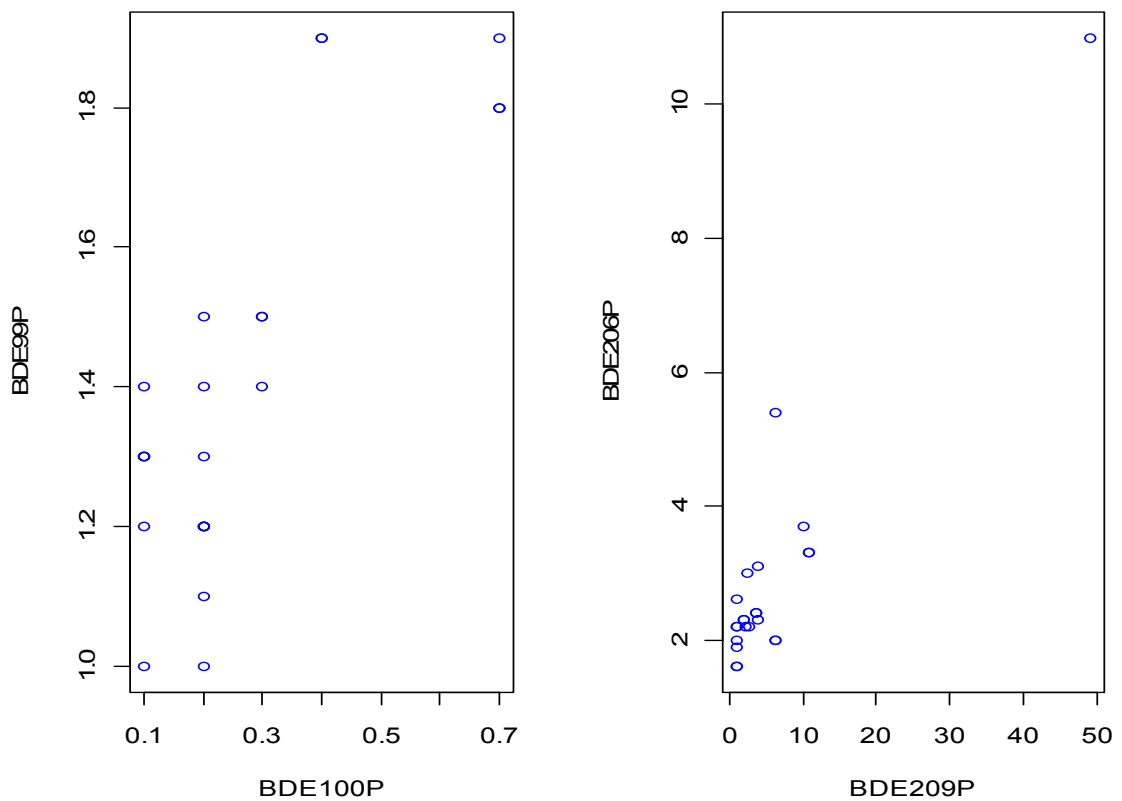


Figure 31 : Relation entre les masses de BDE99 et BDE100 et entre les masses de BDE209 et BDE206 dans les prélèvements passifs d'air (ng)

#### 5.4.3.3 PRELEVEMENT DE POUSSIÈRES DEPOSÉES SUR PLAQUES

Aucune corrélation significative n'est observée entre les congénères mesurés dans les poussières prélevées sur les plaques.

#### 5.4.3.4 PRELEVEMENT DE POUSSIÈRES DEPOSÉES SUR ARMOIRES

Seules les quantités de BDE209 et BDE206 sont corrélées ( $r=0,7$ ,  $p<0,001$ ), (cf. Figure 32).

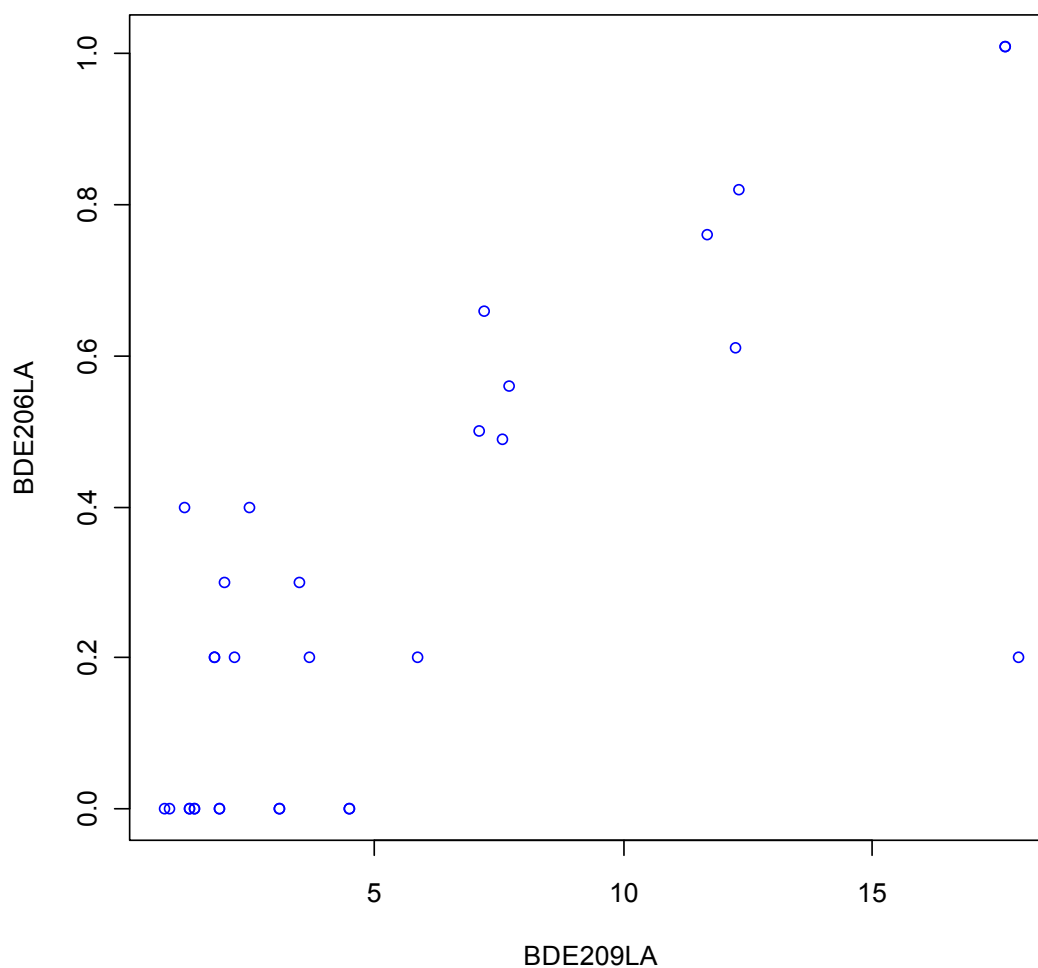


Figure 32 : Relation entre les quantités de BDE209 et BDE206 dans les poussières déposées sur plaques (BDE209LA et BDE206LA en ng/100cm<sup>2</sup>)

#### 5.4.4 COMPARAISON DES RESULTATS OBTENUS SUR LES DIFFERENTS SUPPORTS DE PRELEVEMENT

##### 5.4.4.1 COMPARAISON DE LA REPARTITION DES CONGENERES SUR LES DIFFERENTS SUPPORTS

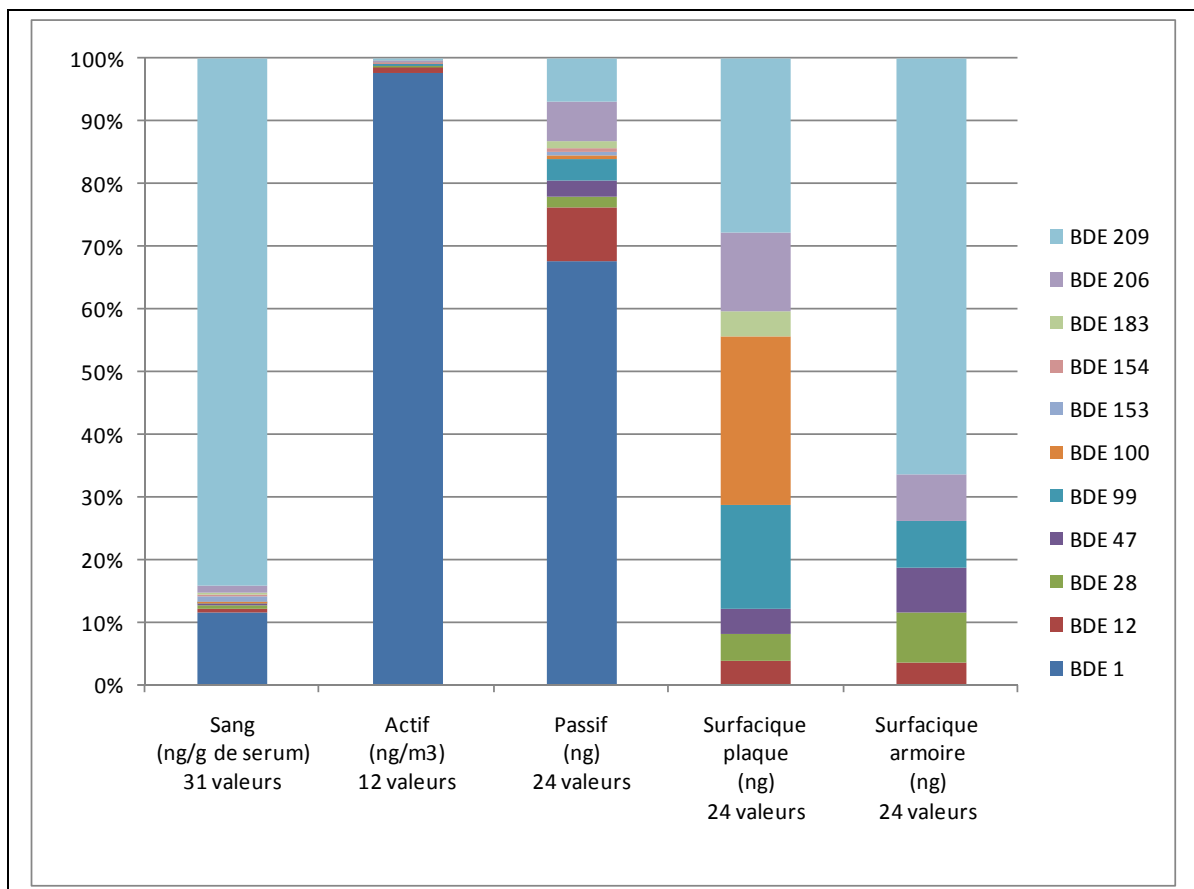
Chaque compartiment étudié a permis d'échantillonner des PBDE. Cependant, chaque congénère n'a pas été collecté de la même manière en fonction des compartiments.

Les congénères légers sont principalement retrouvés dans l'air et les congénères lourds dans les poussières déposées (cf. Figure 33) :

- le congénère BDE209, le plus lourd, est détecté majoritairement dans les poussières et le sang. Ceci peut être expliqué par le fait que la formule commerciale déca-BDE (ou DBDE, constituée à plus de 97% de BDE209) est la seule autorisée à ce jour en Europe ;

- le BDE1, le plus volatil, est détecté majoritairement dans l'air,
- les congénères BDE1, BDE153 et BDE154 sont très peu détectés dans les poussières,
- les BDE153 et BDE154 sont globalement retrouvés en plus petites quantités que les autres dans les différents compartiments.

Les principaux congénères du mélange commercial penta-BDE (BDE47, BDE99 et BDE100) qui est interdit en Europe depuis 2004 sont également retrouvés. Ces composés sont encore présents dans l'atmosphère, certainement car cette formulation est utilisée hors Europe et que ces composés sont présents dans les articles commercialisés avant 2004.



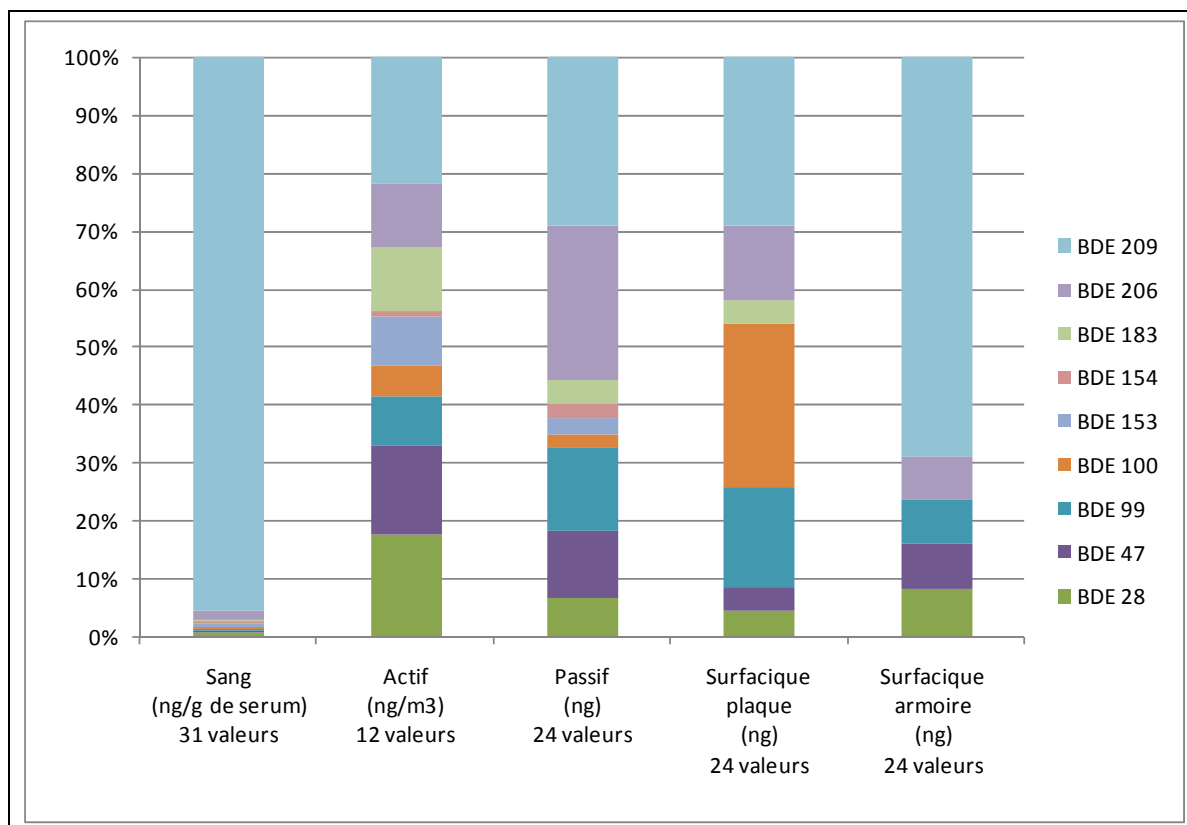


Figure 33 : Profils des PBDEs et PBDEs2 prélevés par compartiment étudié

#### 5.4.4.2 REPARTITION DES DIFFERENTS CONGENERES SUR LES SUPPORTS

Lorsque les masses de chaque congénère obtenues par prélèvement passif (air : phases gaz et particulaire) et par essuyage de la plaque (poussières déposées) sont considérées (cf. Figure 34), il apparaît que :

- tous les congénères, mis à part le BDE100 sont retrouvés en masse plus importante dans l'air que dans les poussières déposées,
- les BDE1, BDE153 et 154 sont recueillis exclusivement par prélèvement d'air et le BDE12 à plus de 90% par prélèvement d'air également,
- le BDE28 et le BDE47 sont recueillis à plus de 75% dans l'air,
- le BDE100 est recueilli à plus de 85% dans les poussières déposées,
- les autres BDE sont recueillis entre 20 et 40% dans les poussières déposées.

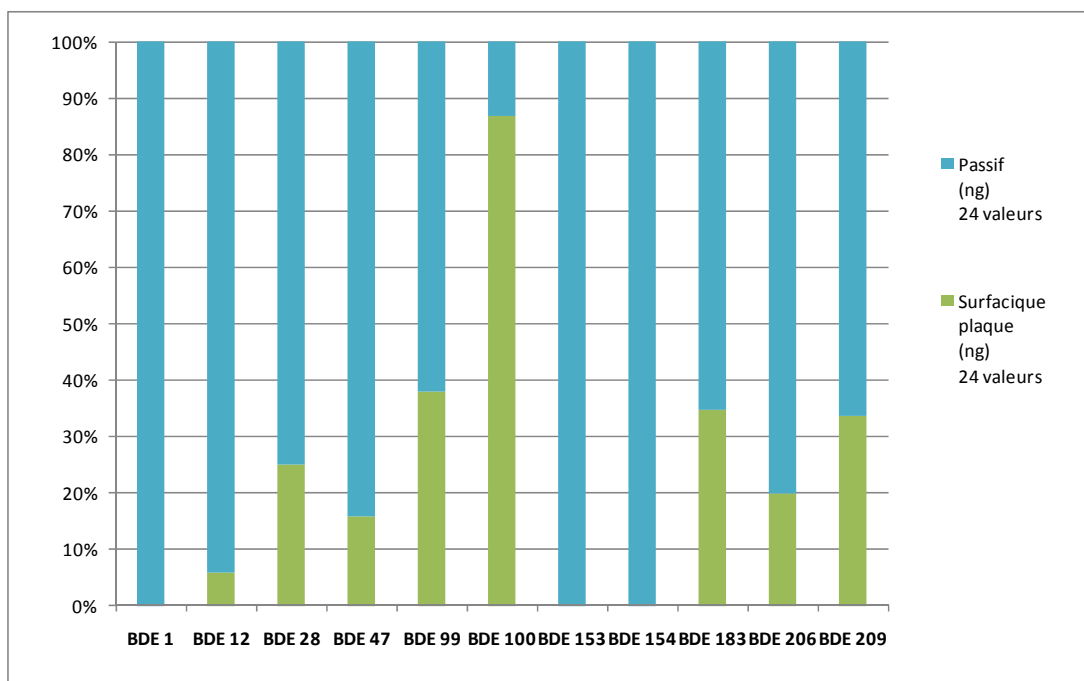


Figure 34 : Comparaison des résultats obtenus dans les poussières déposées et les prélèvements passifs d'air (durée de prélèvement 1 mois)

#### 5.4.4.3 COMPARAISON DES MASSES DE PBDE PAR PRELEVEMENT SURFACIQUE SUR UNE PLAQUE ARTIFICIELLE ET SUR ARMOIRE

Les résultats en somme de PBDEs (BDE1 – BDE209) obtenus par prélèvement surfacique sur les armoires sont plus élevés d'un facteur 1,3 à 15,5 que ceux obtenus sur les plaques artificielles dans tous les bureaux du 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> étage.

Concernant le 4<sup>ème</sup> étage, la majorité des bureaux présentent des résultats en somme de PBDEs par prélèvement surfacique sur les plaques plus importants que ceux obtenus sur armoire, excepté pour deux bureaux : n° 19 et 24 (cf. Figure 35).

Toutefois, les dates du dernier nettoyage du dessus des armoires ne sont pas connues, les résultats en masse par unité de surface sont donc difficilement interprétables. Il est possible que les armoires du quatrième étage aient fait l'objet d'un nettoyage plus récent. Ce type de prélèvement n'amène donc que des résultats qualitatifs.

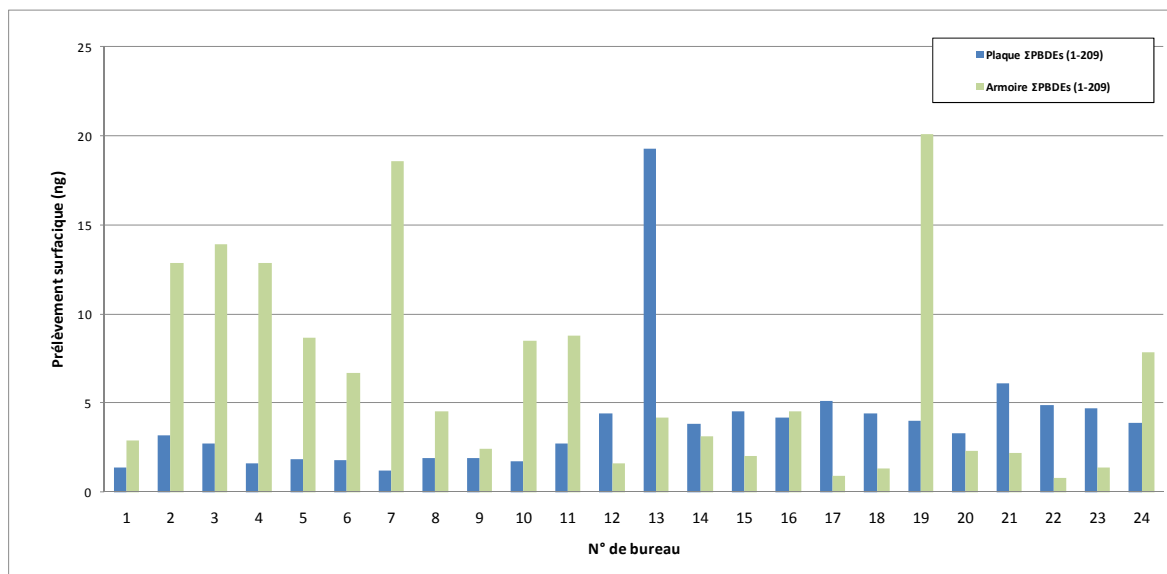


Figure 35 : Comparaison des concentrations en PBDEs totaux par bureau (numérotés aléatoirement) selon la surface essuyée

#### 5.4.5 COMPARAISON DES MASSES DE PBDE ENTRE LES DIFFERENTS TYPES DE PRELEVEMENTS

##### 5.4.5.1 COMPARAISON DES SOMMES (PBDEs ET PBDEs2)

Les concentrations dans l'air des bureaux (prélèvement actif) sont comprises entre 2,8 et 26,9 ng/m<sup>3</sup>.

Les masses dans l'air prélevé de manière passive sont comprises entre 19,6 et 180,2 ng. Soit, à titre indicatif, si un débit d'air moyen de 3 m<sup>3</sup>/j est considéré<sup>20</sup>, les concentrations sont comprises entre 0,2 et 2 ng/m<sup>3</sup>.

Le Tableau 21 présente les coefficients de corrélation de Spearman (en haut à droite de la matrice, cellules en vert) et les probabilités critiques p du test de nullité du coefficient de corrélation ajustées par la méthode de Holm pour les corrélations multiples (en bas à gauche de la matrice, cellules en bleu). La corrélation est considérée comme significative lorsque p<0,05.

Il existe une corrélation positive significative entre les sommes PBDEs (incluant BDE1 et BDE12) et PBDEs2 (excluant BDE1 et BDE12) sur les supports de prélèvements de poussières déposées (r>0,9, p<0,001). Cette corrélation n'est pas significative pour les supports de prélèvements d'air (gaz+particules en suspensions, actif (AFC) et passif(P)).

La somme PBDEs2 dans les poussières déposées sur plaque paraît fortement corrélée (r=0,86, p=0,001) à cette même somme dans les prélèvements actifs d'air.

<sup>20</sup> La littérature indique un taux d'échantillonnage pouvant varier de 2,5 à 5 m<sup>3</sup>/j pour prélèvement passif de l'air avec un échantillonneur en inox [Toms, 2009].

Les sommes de BDE dans les poussières prélevées sur les armoires sont corrélées négativement avec celles prélevées sur les plaques. La durée de déposition des poussières sur les armoires n'étant pas connue, il n'est toutefois pas possible de conclure sur une relation entre les masses estimées sur plaques et celles estimées sur les armoires.

Tableau 21 : Corrélation de Spearman entre les PBDEs et PBDEs2

	PBDEsLP	PBDEsLA	PBDEsP	PBDEsAFC	PBDEs2LP	PBDEs2LA	PBDEs2P	PBDEs2AFC
PBDEsLP	*****	-0.718	-0.100	-0.074	0.972	-0.716	0.020	0.894
PBDEsLA	0.003	*****	0.321	0.285	-0.783	0.999	0.184	-0.653
PBDEsP	>0.999	>0.999	*****	0.321	-0.079	0.331	0.176	0.077
PBDEsAFC	>0.999	>0.999	>0.999	*****	-0.185	0.276	0.642	0.041
PBDEs2LP	<0.001	0.001	>0.999	>0.999	*****	-0.778	0.012	0.859
PBDEs2LA	0.004	<0.001	>0.999	>0.999	0.002	*****	0.185	-0.645
PBDEs2P	>0.999	0.565	0.685	0.253	>0.999	0.567	*****	-0.067
PBDEs2AFC	<0.001	0.371	>0.999	>0.999	0.001	0.371	>0.999	*****

#### 5.4.5.2 COMPARAISONS CONGENERES PAR CONGENERE

Les corrélations entre les différents supports et modes de prélèvement, par type de congénère, sont non significatives. Sauf pour le BDE100, dans l'air prélevé de manière active et dans l'air prélevé de manière passive ( $r=0,5$ ,  $p=0,03$ , sans les outliers, cf. Figure 36).

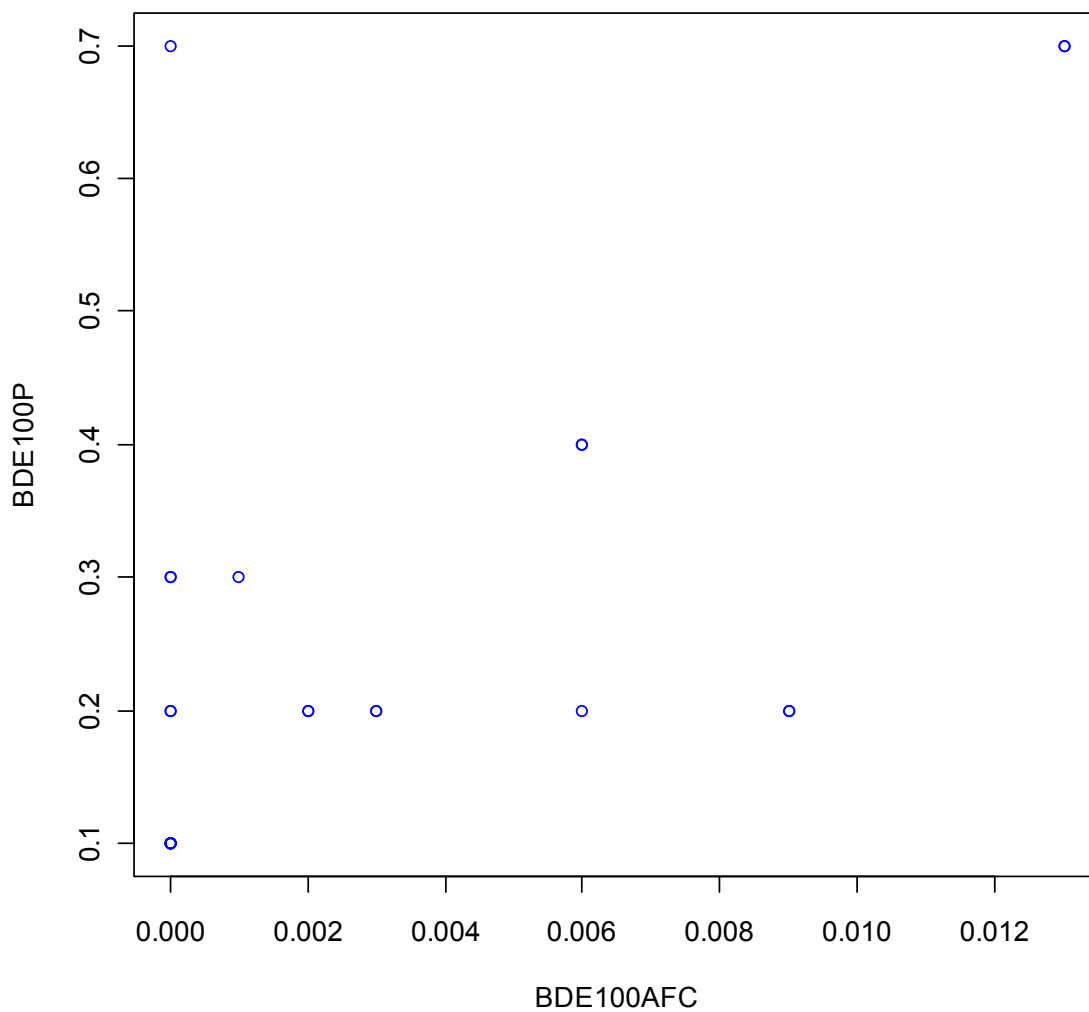


Figure 36 : Courbe des quantités de BDE100 prélevé par les méthodes : active (BDE100 AFC en ng/m<sup>3</sup>) et passive (BDE100P en ng)

#### 5.4.6 IDENTIFICATION DES OUTLIERS

Des outliers différents apparaissent selon les supports de prélèvement (cf. Figure 37). Ces trois individus seront exclus dans les analyses multivariées sans outliers (cf. 4.7.4).



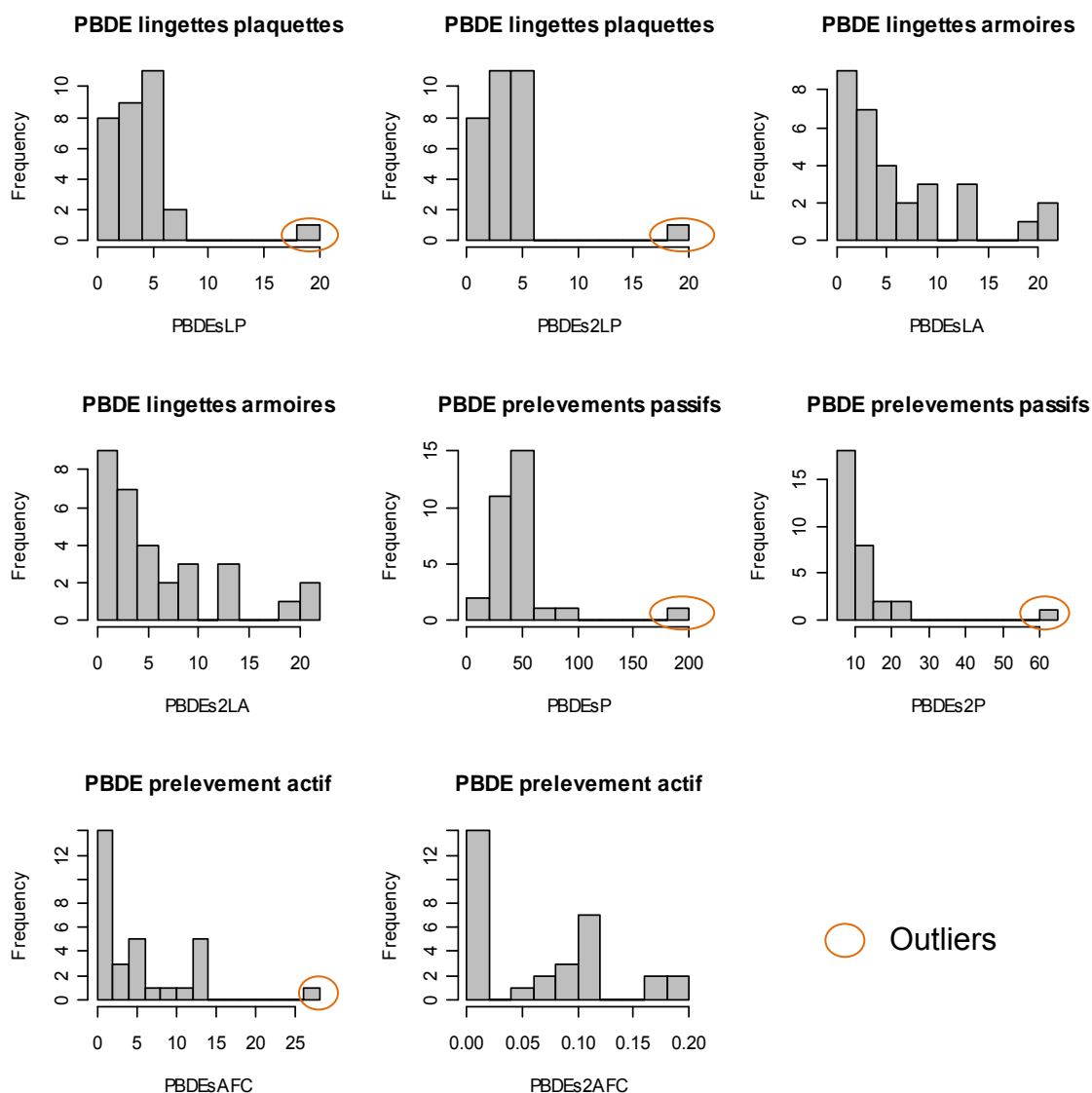


Figure 37 : Identification des outliers pour les PBDEs sur les différents supports

## 5.5 RELATIONS ENTRE LES CARACTERISTIQUES DES BUREAUX ET LES MASSES PRELEVEES

### 5.5.1.1 L'IMPACT DE LA VENTILATION ET DE LA TEMPERATURE DE L'AIR

Les bureaux sont alimentés par deux centrales de traitement d'air différentes nommées CTA1 et CTA2. La température dans les bureaux est comprise entre 19,5°C et 23,8°C, avec une moyenne de 21,5°C. L'écart de température entre les bureaux est donc assez faible.

Les paramètres de température et de ventilation n'impactent pas les concentrations dans l'air et les quantités déposées sur les plaques.

Une analyse de variance ayant comme variables explicatives le type de centrale de traitement d'air, la température, l'apport d'air, l'ouverture des fenêtres et l'ouverture de la porte présente un impact significatif de la température et de la

centrale de traitement d'air sur les quantités déposées sur les armoires (cf. Tableau 22).

Sous réserve que la durée de dépôt sur les armoires ait été la même dans tous les bureaux de l'étude, ce qui n'est pas connu, **il est possible que la température et la centrale de traitement d'air aient un impact sur les concentrations dans les poussières sur les armoires du bureau.**

*Tableau 22 : Analyse de variance sur les paramètres de température et de ventilation pour expliquer les masses sur les armoires*

	Df	Sum Sq	Mean Sq	F	Pr(>F)
<b>Centrale de traitement d'air</b>	1	273.14	273.140	11.4712	<b>0.003**</b>
<b>Température moyenne</b>	1	149.34	149.340	6.2719	<b>0.020*</b>
<b>Apport d'air</b>	1	19.35	19.351	0.8127	0.377
<b>Ouverture hebdomadaire des fenêtres</b>	3	44.93	14.976	0.6290	0.604
<b>Ouverture de la porte</b>	2	10.66	5.328	0.2237	0.801
<b>Résidus</b>	22	523.84	23.811		

#### 5.5.1.2 L'IMPACT DE LA LOCALISATION DU BUREAU (ÉTAGE, FAÇADE)

La façade sur laquelle se trouve le bureau (SE-NO) n'a apparemment pas d'incidence sur les quantités de PBDE dans les bureaux (test de Mann-Whitney et régressions linéaires).

Les volontaires sont répartis sur 3 étages : 20 personnes travaillent au quatrième étage, 6 au 3<sup>ème</sup> étage et 5 au premier étage. Des analyses de variance à un facteur montrent que l'étage a un impact significatif sur les concentrations en PBDE dans les poussières prélevées sur les plaques ( $p=0,02$ ), la même conclusion est obtenue avec une analyse sans les outliers ( $p=1,2 \cdot 10^{-6}$ ). La concentration moyenne au 4<sup>e</sup> étage est significativement différente des concentrations moyennes dans les autres étages ( $p=7,5 \cdot 10^{-4}$  et  $2,9 \cdot 10^{-4}$ ). Les masses de PBDE relevées sur les plaques lissées pendant le mois de novembre dans les bureaux sont plus élevées au 4<sup>e</sup> étage (cf. Figure 38).

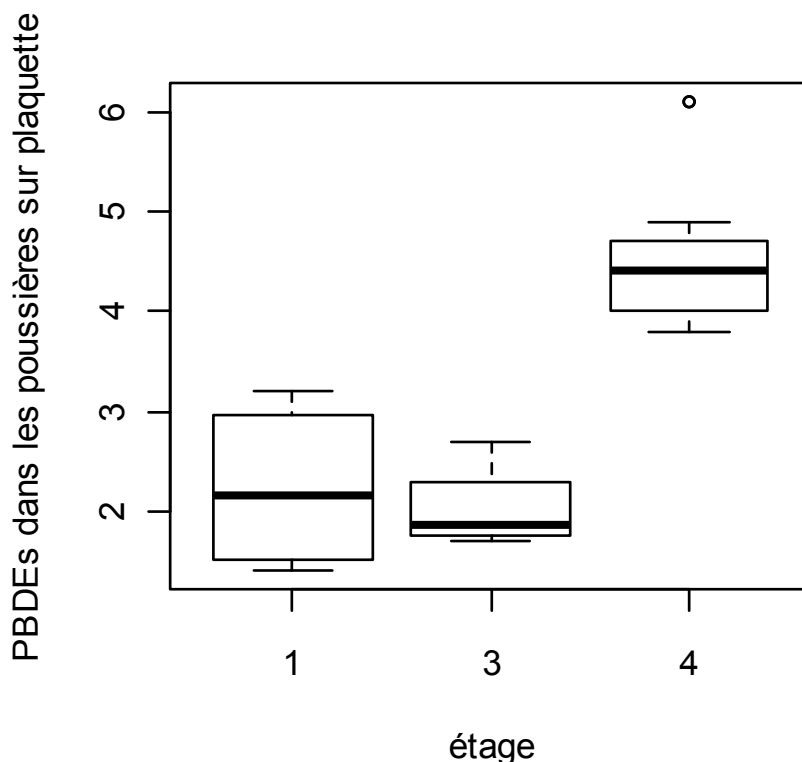


Figure 38 : PBDEs dans les poussières sur plaques entre les étages (sans les outliers)

#### 5.5.1.3 L'IMPACT DU MOBILIER ET DU MATERIEL PRESENT DANS LE BUREAU

Des régressions multiples impliquant le nombre d'ordinateurs dans le bureau, le nombre d'écrans, le nombre d'imprimantes, le nombre de chaises en polyuréthane et le nombre de meubles ont été réalisées avec les concentrations obtenues à partir des différents supports comme variables à expliquer.

Le nombre d'imprimantes semble impacter les concentrations dans l'air (prélèvement actif,  $p=0,02$ ) et les concentrations dans les poussières déposées sur les armoires ( $p=0,001$ ). Toutefois, un seul bureau a une imprimante. **La conclusion est donc limitée au fait que les concentrations dans le bureau ayant une imprimante sont plus importantes que dans les autres bureaux.**

Le nombre de meubles dans le bureau impacte également les concentrations mesurées dans l'air (prélèvement actif) ( $p=0,02$ ).

#### 5.5.1.4 AUTRES PARAMETRES

##### ➤ Age des ordinateurs et des écrans

Les dates de fabrication des écrans varient entre 2003 et 2009, avec une majorité des ordinateurs postérieurs à 2008 (64%) et les dates de fabrication des ordinateurs varient entre 2006 et 2009, avec une majorité d'écrans postérieurs à 2008 (71%).

Il existerait une relation significative entre les masses de PBDE dans les poussières déposées sur les plaques et l'âge des ordinateurs ( $p=0,02$ ), les concentrations sont plus importantes dans les 3 bureaux ayant des ordinateurs de 2008. Les concentrations de PBDE dans l'air (actif) et le nombre d'écrans sont également significativement liés.

➤ Surface

Assez logiquement, la surface des bureaux est corrélée avec le nombre de personnes présentes dans le bureau ( $r= 0,4$ ,  $p=0,04$ ). Les concentrations en PBDE sur les supports de prélèvement d'air et de poussières ou dans le sang ne sont pas liées avec la surface des bureaux.

## 5.6 LES DETERMINANTS DE L'EXPOSITION

### 5.6.1 LES CARACTERISTIQUES DES INDIVIDUS

#### 5.6.1.1 IMPACT DU GENRE

Les valeurs des concentrations sanguines en PBDEs par sexe sont présentées dans le Tableau 23.

Tableau 23 : Concentrations en PBDEs selon le sexe (ng/g sérum)

	Moyenne	Médiane	Minimum	Maximum
<b>Homme</b>	2,20	2,10	0,23	5,95
<b>Femme</b>	1,84	1,28	0,21	12,46

Le graphe de gauche sur la Figure 39 présente des concentrations globalement plus élevées chez les hommes et laisse apparaître la présence de deux outliers, l'un chez les hommes avec une valeur de 6,0 ng/g de sérum et l'un chez les femmes avec une valeur de 12,5 ng/g de sérum. Lorsque tous les individus sont considérés, l'application du test de Lévène, en l'absence de normalité des variables, indique que la différence de concentrations en PBDE totaux entre les hommes et les femmes n'est pas significative ( $p=0,97$ ).

Toutefois, si les outliers sont écartés, cette différence devient significative selon le test de Student ( $p=0,0327$ ). Si chaque congénère est considéré individuellement, les concentrations en BDE209 et BDE153 sont significativement différentes.

**Au sein de la population étudiée, les hommes présentent donc des concentrations sanguines de PBDE plus élevées que les femmes.**

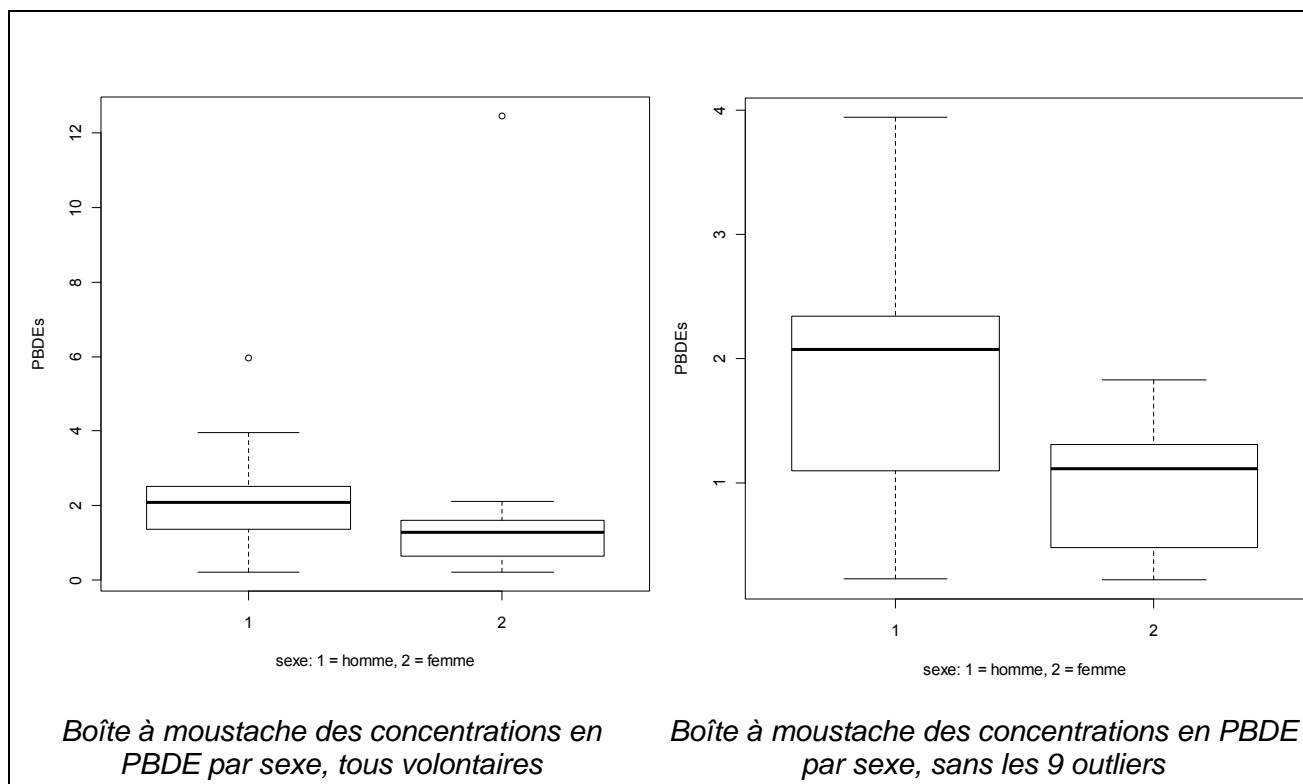


Figure 39 : Concentrations en PBDEs par sexe (ng/g sérum)

#### 5.6.1.2 IMPACT DU STATUT TABAGIQUE, DE L'ÂGE ET DE LA PROFESSION

La même approche (tous individus et sans les outliers) étant retenue pour les autres caractéristiques individuelles, il apparaît que le statut tabagique, l'âge et la profession n'ont pas d'impact significatif sur les concentrations en PBDEs.

### 5.6.2 L'OCCUPATION DES BUREAUX

#### 5.6.2.1 LES CONCENTRATIONS DANS LES BUREAUX ET LE TEMPS PASSE

La corrélation entre les concentrations en PBDEs dans le sang et sur les différents supports de prélèvement a été testée grâce au test de Spearman. Lorsque les sommes PBDEs (BDE1 à BDE209) sont considérées, les quantités mesurées dans l'air ou les poussières ne sont pas corrélées avec l'imprégnation sanguine. **Lorsque les BDE1 et BDE12 sont exclus de la somme (PBDEs2), il existe une corrélation positive significative ( $r=0,3$ ,  $p=0,03$ ) entre l'imprégnation sanguine et les prélèvements actifs d'air** (cf. Figure 40).

L'intégration des quantités estimées dans l'air et les poussières dans un modèle de régression mène aux mêmes conclusions.

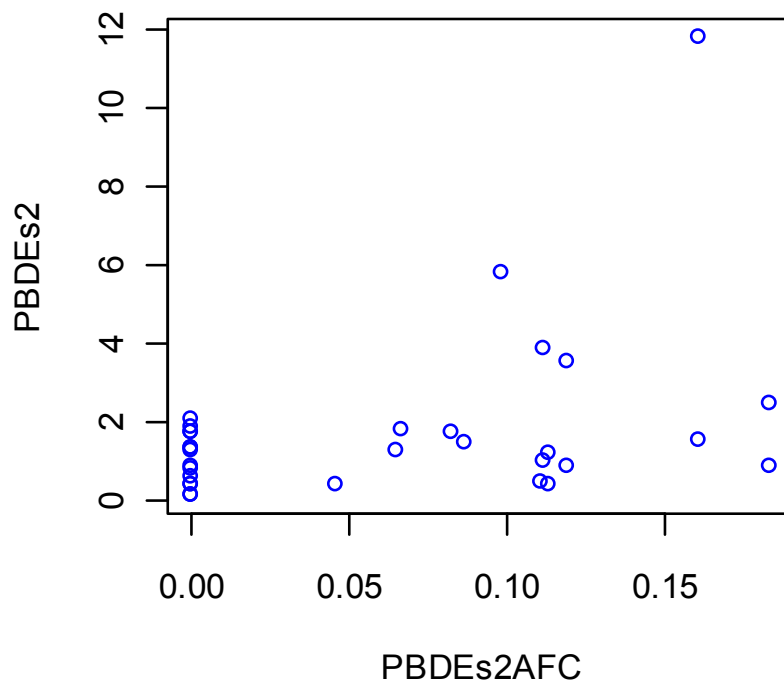


Figure 40 : PBDEs2 sanguin en fonction de PBDEs2 dans l'air (prélèvement actif)

Les indices d'exposition construits en multipliant les concentrations sur les différents supports par la durée hebdomadaire moyenne passée dans les bureaux et/ou la période écoulée depuis l'arrivée dans le bureau, n'impactent pas significativement les concentrations en PBDE dans le sang.

#### 5.6.2.2 FREQUENTATION D'AUTRES PIECES

Une analyse de variance à un facteur avec la variable « autres pièce principalement fréquentée » indique l'absence d'association significative entre ce facteur et les concentrations sanguines. Les moyennes comparées deux à deux à l'aide de test de Mann-Whitney ne sont pas significativement différentes en fonction des pièces fréquentées hors du bureau.

#### 5.6.2.3 NOMBRE ET AGE DES ORDINATEURS ET DES ECRANS DANS LE BUREAU

Une analyse de variance à quatre facteurs incluant l'âge des ordinateurs et des écrans et leur nombre indique l'absence d'effet significatif de ces facteurs sur les concentrations sanguines.

### 5.6.3 L'HABITATION

La comparaison des moyennes entre les trois environnements ruraux, urbain et semi-urbain par un test de rang de Mann-Whitney montre l'absence de différences significatives entre les groupes. L'environnement d'habitat n'a pas d'influence sur les concentrations sanguines.

Une régression linéaire des concentrations sanguines de PBDE en fonction de l'ensemble des variables quantitatives correspondant au nombre d'appareils

susceptibles d' « émettre » des PBDE a été réalisée. Elle ne met en évidence aucune association significative.

La fréquence hebdomadaire d'ouverture des fenêtres au domicile constitue deux groupes, non prédéfinis dans le questionnaire : ceux qui ouvrent globalement une fois par semaine et ceux qui ouvrent tous les jours. La fréquence d'ouverture des fenêtres est ensuite ajoutée dans la régression linéaire, elle n'a pas d'effet significatif sur les concentrations en PBDE dans le sang.

L'analyse de variance des concentrations sanguines de PBDE en fonction de la présence de moquette au sol et les textiles muraux ne présente aucune association significative. Les groupes sont de taille très hétérogène puisqu'un seul volontaire a déclaré avoir des textiles muraux à son domicile et seules cinq personnes possèdent majoritairement de la moquette (cf. Tableau 13)

Plusieurs types d'indices d'exposition ont ensuite été calculés :

- l'un à partir du nombre d'appareils informatiques (ordinateurs, imprimantes, scanner, box, etc.) et de la durée d'utilisation,
- un autre, à partir du nombre d'appareil télévisuel (tv, magnétoscope, décodeurs, etc.) et de la durée d'utilisation,
- un autre sommant les deux précédents.

La concentration en PBDEs dans le sang n'est corrélée avec aucun de ces indices.

**Les paramètres d'exposition au domicile tels que définis dans cette étude, ne permettent pas de mettre en évidence d'effet sur les concentrations de PBDE dans le sang.**

#### 5.6.4 LES TRANSPORTS

Une première analyse de variance avec le type de transport utilisé pour se rendre au travail comme première variable explicative et le type de transport utilisé les autres jours comme seconde variable explicative montre l'absence d'impact du type de transport sur les concentrations sanguines en PBDEs totaux. **La même analyse de variance appliquée à chaque congénère tend à montrer un effet significatif du mode de transport utilisé pour se rendre au travail et le week-end sur les concentrations en BDE153 ( $p=3,310^{-6}$  et  $1,2 \cdot 10^{-15}$ ) et BDE206 ( $p=7,6 \cdot 10^{-4}$ ).** Toutefois ces résultats sont liés à la présence d'outliers. Lors de l'analyse sans les outliers, l'analyse tend à montrer un effet du transport sur les concentrations en BDE1 (cf. Tableau 24).

Tableau 24 : Résultat d'une analyse de variance sur le mode de transport (outliers inclus)

	Df	Sum SQ	Mean Sq	F	Pr(>F)
<b>PBDEs</b>					
<b>Transport pour se rendre au bureau</b>	2	1.452	0.7260	0.1583	0.85450
<b>Transport le week-end</b>	2	28.488	9.4961	2.0703	0.13082
<b>Durée du transport</b>	1	16.399	16.3995	3.5753	0.07078

<b>Residuals</b>	4	110.086	4.5869		
<b>BDE153</b>					
<b>Transport pour se rendre au bureau</b>	2	0.011485	0.005742	21.771	3.348e-06
<b>Transport le week-end</b>	3	0.108194	0.036065	136.733	1.237e-15
<b>Residuals</b>	25	0.006594	0.000264		
<b>BDE206</b>					
<b>Transport pour se rendre au bureau</b>	2	0.019239	0.0096193	2.9556	59 0.07043
<b>Transport le week-end</b>	3	0.076293	0.0254311	7.8140	08 0.00076
<b>Residuals</b>	25	0.081364	0.0032546		

\*Transport : nom de la variable : transport utilisé pour se rendre au bureau, transport2 : nom de la variable : transport majoritairement utilisé les jours non travaillés.

### 5.6.5 L'ALIMENTATION

Une analyse de variance sur l'ensemble des aliments tend à montrer un effet significatif de la consommation de poisson gras (cf. Tableau 25). Cette conclusion est obtenue en tenant compte ou non des outliers (sans les outliers  $p=0,0388$ ).

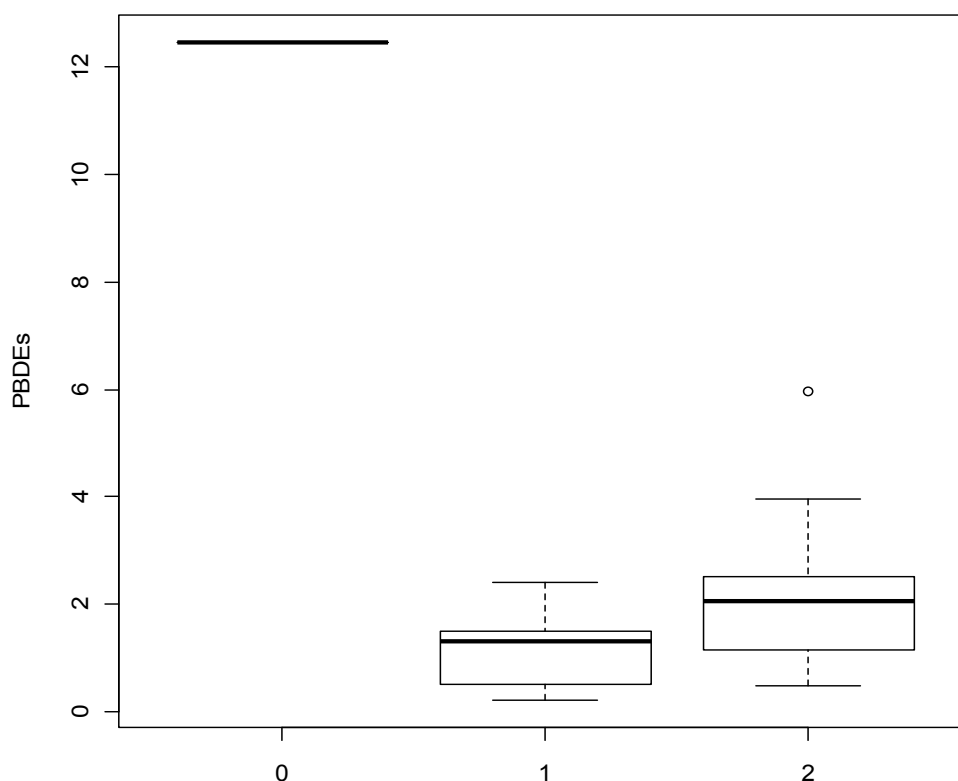
Tableau 25 : Résultat de l'analyse de variance sur habitudes alimentaires

	<b>Df</b>	<b>Sum Sq</b>	<b>MeanSq</b>	<b>F</b>	<b>Pr(&gt;F)</b>
<b>Poisson gras</b>	2	121,481	60,740	49,787	1,349e-07***
<b>Poisson</b>	2	1,431	0,716	0,587	0,568
<b>Crustacés</b>	3	2,053	0,684	0,561	0,648
<b>Viande</b>	2	1,737	0,869	0,712	0,506
<b>Lait</b>	2	8,088	4,044	3,315	0,062
<b>Beurre</b>	3	2,116	0,705	0,578	0,638
<b>Residus</b>	16	19,520	1,220		

Les concentrations en PBDEs par fréquence de consommation de poisson gras sont représentées sur la Figure 41. Les concentrations sont plus élevées lorsque la fréquence de consommation de poissons gras est plus importante. Toutefois, la personne ayant la concentration en PBDE la plus élevée indique ne jamais consommer de poissons gras. L'étude tend donc à montrer un effet de la consommation de poissons gras sur les concentrations en PBDE dans le sang.

Une régression linéaire couplant les concentrations mesurées dans les bureaux et la consommation de poissons gras confirme que ce type de consommation apparaît, dans cette étude, plus impactant que l'exposition dans les bureaux.





: poissons gras : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 à 7 fois par semaine, 4 = plus de 7 fois par semaine

Figure 41 : Concentrations en PBDEs totaux selon la fréquence de consommation de poissons gras

## 6. DISCUSSION

### 6.1 PBDES DANS LE SANG

A notre connaissance, aucune autre étude n'a recherché les BDE1 et BDE12. Les concentrations mesurées dans les échantillons sanguins des volontaires pour les autres congénères **sont comparables à celles mesurées précédemment en population générale en Europe** (cf. Tableau 26).

L'observation des congénères autres que monobromés et dibromés laisse apparaître une **prédominance des BDE209, 206, 153 et 47**, ce qui est également en accord avec les études européennes récentes antérieures. La prédominance du BDE209 dans le sang est en accord avec l'utilisation actuelle et passée des produits commerciaux dans divers produits d'usage courant. En effet, ces produits contiennent majoritairement du BDE209, depuis 2004.

Tableau 26 : Comparaison des concentrations en PBDE dans le sang dans quelques études européennes (médiane(min-max))

Pays	France	Pays-bas	France	Grèce	France	Allemagne	Espagne	Grande-Bretagne
Source	Cette étude, 2011	Frederiksen, 2011	Cette étude, 2011	Kalantzi, 2011	Antignac, 2009	Fromme, 2009	Gomara, 2007	Thomas, 2006
Unité	(ng/g serum)	(ng/g serum)	(ng/g lipid)	(ng/g lipid)	(ng/g lipid)	(ng/g lipid)	(ng/g lipid)	(ng/g lipid)
Nombre de sujets	31 (H-F)	51 (F)	31 (H-F)	61 (H-F)	91 (F)	47 (H-F)	61(F)	154(H-F)
BDE28	0,003 (ND-0,014)	0,00032 (<0,00006-0,0035)	0,5(ND-2,33)	0,01 (0,01-0,45)	0,12 (0,04-0,39)	-	0,06 (<0,06-0,43)	-
BDE47	0,006 (0,003-0,013)	0,004 (<0,0001-0,073)	1(0,5-2,17)	0,16 (0,16-10,0)	2,83 (0,6-4,8)	1,81(0,23-6,44)	2,4 (0,3-9,0)	0,82 (<0,3-180)
BDE99	0,003 (0,002-0,081)	0,001 (<0,0006-0,183)	0,5 (0,33-13,5)	0,09 (0,09-1,51)	1,94 (0,53-18,02)	0,75(0,19-2,19)	2,6 (1,4-6,19)	<0,16 (<0,16-150)
BDE100	0,003 (ND-0,013)	0,001 (<0,0005-0,054)	0,5 (ND-2,17)	0,11 (0,11-1,77)	0,37 (0,11-4,19)	0,58(0,27-2,71)	1,6 (0,94-3,0)	0,76 (<0,17-390)
BDE153	0,01 (0,003-0,365)	0,01 (<0,0001-0,315)	1,67 (0,17-491,67)	0,51 (0,30-3,42)	0,72 (0,06-9,66)	2,37(0,86-8,19)	0,86 (<0,18-2,5)	1,7 (<0,26-87)
BDE154	0,005 (ND-2,95)	0,0002 (0,0001-0,02)	0,83 (0,5-60,83)	0,02 (0,02-0,53)	0,07 (0,01-0,94)	-	<0,1	0,6 (<0,15-4,4)
BDE183	0,004 (0,001-0,064)	-	0,67 (0,17-10,67)	0,03 (0,03-0,51)	0,21 (0,03-2,16)	-	0,47 (<0,06-2,3)	0,3 (<0,14-1,8)
BDE206	0,018 (0,005-0,324)	-	3(0,83-54)	-	0,95(0,22-10,08)	-	-	-
BDE209	1,248 (0,084-11,623)	0,0142 (<0,006-0,032)	208(14-1937)	1,18(1,18-19,10)	5,78(0,79-37,42)	-	1,1(<1,1-20)	<15(<15-240)

H=homme, F=femme

Tableau 27 : Congénères recherchés dans le sang dans les études européennes

Publications	Listes des congénères étudiés																																													
	1	2	3	7	12	15	17	28	35	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	155	156	181	183	184	190	191	196	197	201	202	203	205	207	208	209						
Frederiksen, 2011							X	X	X							X	X	X	X	X	X	X	X	X					X													X				
Kalantzi, 2011							X									X	X					X	X	X																				X		
Antignac, 2009							X	X	X	X				X		X	X	X	X				X	X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Fromme, 2009										X						X	X						X																							
Gomara, 2007						X	X	X	X	X						X	X	X					X	X				X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		
Thomas, 2006						X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	
Cette étude, 2011	X			X		X		X		X						X	X					X	X				X		X													X		X		

## 6.2 PBDE DANS L'AIR DES BUREAUX

Un prélèvement actif et un prélèvement passif ont été utilisés pour recueillir l'air (phases gaz et particulaire). Dans les deux cas, le BDE1, le plus léger et le plus volatil est retrouvé majoritairement dans les échantillons, suivi du BDE12. Concernant le prélèvement passif, il contient plus de BDE209 que le prélèvement actif. Ceci est vraisemblablement lié au fait que ces deux techniques de prélèvement sont différentes mais aussi aux durées d'échantillonnage non comparables.

Peu d'études présentent à ce jour des concentrations en PBDE dans l'air de bureaux (cf. synthèse dans les Tableau 28 et Tableau 24).

Aucune étude antérieure ne présente de résultats de mesure des BDE1 et BDE12 dans l'air. Ces congénères sont assez difficiles à analyser, du fait d'un bruit de fond important de composés peu bromés. Les valeurs rendues pour le BDE1 et 12 dans cette étude ont pu être surévaluées car de nombreux autres composés sont présents dans la région d'élution de ces BDE (cf. 4.4.6.2). Ainsi, l'intégration attribuée aux composés cibles pourraient inclure ou être constituée des composés interférents qui élueraient aux mêmes temps de rétention.

La détection ayant été effectuée par spectrométrie de masse en mode d'ionisation chimique négative, les nombreux autres pics observés correspondent à d'autres composés bromés. Ainsi, un sujet d'étude pourrait s'intéresser à l'identification et l'analyse de ces autres composés bromés présents dans cette atmosphère intérieure.

Concernant les autres congénères, les concentrations des BDE faiblement bromés sont plus faibles dans les bureaux inclus dans notre étude que dans les bureaux inclus dans l'étude américaine de Battermann *et al.* (Battermann, 2010), ce qui est en accord avec la littérature dans les logements (Birnbaum and Cohen Hubal, 2006), et conforme à l'utilisation des différents congénères en fonction des réglementations américaines et européennes (cf. Tableau 28). Les BDE ayant plus d'atomes de brome que le BDE100 (soit > 6 bromes) ne sont pas détectés pour la plupart dans les bureaux américains mais le sont en France. La limite de détection américaine n'est pas connue.

Par ailleurs, les concentrations dans cette étude sont du même ordre de grandeur ou plus élevées selon les congénères, que celles mesurées dans les bureaux en Australie (Toms, 2009).

En Europe, les concentrations dans l'air sont plus élevées dans les bureaux (en France) que dans les logements (en Allemagne). Ceci est en accord avec la littérature disponible (Harrads, 2004).

Tableau 28 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement actif de l'air intérieur (médiane (min-max)), en ng/m<sup>3</sup>

Pays	France	Japon	Australie	USA	Allemagne	USA		
Source	Cette étude, 2011	Takigami, 2009	Toms, 2009	Batterman, 2010	Fromme, 2009	Johnson-Restrepo, 2009		
Lieu investigué	Bureaux	Logements	Bureaux	Bureaux	Logements	Logements		
Nombre d'échantillons	12	2	8	10	34	12		
Durée d'échantillonnage	48h	1 semaine	3 jours	1 semaine	24h	12h		
Volume échantillonné	8,637m <sup>3</sup>	4032m <sup>3</sup>	340m <sup>3</sup>	151m <sup>3</sup>	96m <sup>3</sup>	17,7m <sup>3</sup>		
BDE 1	7,757 (2,779-26,398)	-	-	-	-	-		
BDE 12	0,100 (0,007-0,442)	-	-	-	-	-		
BDE 28	0,019 (0,010-0,043)	(0,00059-0,0086)	-	0,06 (<LD-2,6)	0,00421 (0,00106-0,0172)	0,05 (0,02 – 0,35)		
BDE 47	0,017 (0,003-0,037)	(0,00093-0,0029)	(<LQ-0,358)	0,721 (0,159-12,46)	0,00939 (0,00317-0,169)	0,042 (0,12 – 3,23)		
BDE 99	0,006 (0,001-0,013)	(0,00031-0,0011)	(<LQ-0,02)	0,154 (<LD -1,663)	0,00265 (<LQ-0,189)	0,16 (0,02 – 0,46)		
BDE 100	0,009 (0,002-0,015)	0,000098- 0,00025)	(<LQ-0,0046)	0,076 (<LD -0,443)	0,00054 (<LQ-0,0333)	0,05 (<LQ – 0,13)		
BDE 153	0,001 (0,001-0,022)	<LQ	(<LQ-0,0017)	<LD (<LD-0,032)	0,00027 (<LQ-0,0228)	<LQ		
BDE 154	0,009 (0,006-0,012)	<LQ	(<LQ-0,00173)	<LD (<LD-0,204)	0,0002 (<LQ-0,0109)	<LQ		
BDE 183	0,012 (0,006-0,012)	-	(0,0009-0,0037)	<LD (<LD-0,021)	0,00044 (<LQ-0,0215)	<LQ		
BDE 206	0,012 (0,006-0,021)	-	-	<LD	-	-		
BDE 209	0,038 (0,012-0,052)	(0,0081-0,027)	(0,0052-0,012)	<LD	0,0095 (0,00087-0,438)	<LQ		
Somme des PBDE	BDE1, 12, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 206 et 209		BDE17, 28, 33, 47, 49, 66, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 166, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 209		BDE17, 28, 47, 49, 66, 71, 75, 77, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 166, 183, 190, 203, 206, 207, 208, 209		BDE28, 47, 66, 77, 85, 99, 100, 118, 138, 153, 154, 183, 203, 207, 209	
	8,77 (2,83-26,91)	BDE28, 47, 66, 99, 100, 153, 154 et 209	0,018 (0,015-0,487)	1,415 (0,021-15,64)	0,0378 (0,00824-0,477)	0,76 (0,21 – 3,98)		
	0,104* (0,046-0,183)*							

\*somme sans les BDE1 et BDE12

Tableau 29 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement actif de l'air :

Publications	Listes des congénères étudiés																																						
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209			
[Toms, 2009]	x	x	x	x		x	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x		x	x	x	x	x	x		x	x		x	x		x	x		x	x		x	
[Johnson-Restrepo, 2009]								x	x	x				x	x	x	x				x	x	x			x								x		x		x	
[Karlsson, 2007]								x	x		x					x	x						x	x			x					x	x		x	x		x	
[Fromme, 2009]							x	x	x		x	x		x	x	x	x		x			x	x	x		x		x										x	
[Batterman, 2009]							x	x	x	x	x	x	x		x	x	x				x	x	x		x	x		x							x	x	x	x	x
[Takigami, 2009]							x	x		x						x	x							x	x													x	
Cette étude, 2011	x				x			x	x							x	x						x	x			x									x		x	

Concernant les prélèvements passifs, les masses mesurées dans cette étude sont inférieures aux masses mesurées sur une même durée dans les logements aux USA (Johnson-Restrepo, 2009), ce qui est en accord avec la littérature (Birnbbaum and Cohen Hubal, 2006), et conforme à l'utilisation des différents congénères en fonction des réglementations américaines et européennes (cf. Tableau 24).

Les concentrations en BDE 47 et BDE 99 sont plus élevées que dans les bureaux de l'étude anglaise de Hazrati *et al.* (Hazrati, 2006). Ces congénères sont des constituants du pentaBDE, aujourd'hui interdits en Europe et peuvent résulter de la débromation des BDE plus bromés.

Tableau 30 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement passif de l'air en environnement intérieur (médiane (min-max)), en ng

Pays	France	Australie	Grande-Bretagne	Japon	USA
Source	Cette étude, 2011	Toms, 2009	Hazrati, 2006	Takigami, 2009	Imm, 2009
Lieu investigué	Bureaux	Logement		Hôtel	Logement
Nombre d'échantillons	24	10	2	2	38
Durée d'échantillonnage	1 mois	1 mois	1 mois	1 mois	1 mois
Taux d'échantillonnage	Aucun	2,5 m <sup>3</sup> /jour soit 77,5 m <sup>3</sup>		Aucun	Aucun
BDE 1	26 (11-170)	-	-	-	-
BDE 12	3.25 (1.3-12.5)	-	-	-	-
BDE 28	0.6 (0.1-1.3)	-	-	-	2.03*
BDE 47	1.05 (0.7-2)	1.94 (1-21.7)	(0,07-0,57)	-	15.17*
BDE 99	1.3 (1-1.9)	2.48 (<LQ – 4.1)	(0,08-0,63)	-	2.79*
BDE 100	0.2 (0.1-0.7)	0.5 (<LQ – 0.6)	-	-	1.25*
BDE 153	0.25 (0.25-1)	-	-	-	3.55*
BDE 154	0.25 (0.25-0.3)	-	-	-	ND
BDE 183	0.375 (0.25-0.5)	-	-	-	ND
BDE 206	2.4 (1.6-11)	-	-	-	ND
BDE 209	2.65 (1-49)	-	-	-	5.48*
Somme des PBDE	BDE1, 12, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 206 et 209	BDE47, 99, 100		BDE154, 183 et 209	BDE17, 28, 47, 49, 66, 85, 99, 100, 153, 209
	43.9 (19.55-180.2)	(1.63-26.43)	(0,18-1,42)	(18 – 70)	22.40*

\*Moyenne géométrique

Tableau 31 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement passif de l'air

Publications	Listes des congénères étudiés																																							
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209				
[Takigami, 2009]	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X		X	X		X	X	X		X	X		X	X		X	
[Imm, 2009]							X	X	X	X	X				X	X	X					X	X													X	X		X	
[Hazrati, 2010]							X	X	X	X	X				X	X	X					X	X														X	X		X
[Toms, 2009]								X							X	X	X					X	X														X	X		X
Cette étude, 2011	X				X			X	X							X	X					X	X			X										X			X	

### 6.3 PBDE DANS LES POUSSIÈRES DÉPOSÉES

Deux types de poussières déposées ont été prélevés : les poussières déposées pendant le mois de campagne, sur une plaque de 100 cm<sup>2</sup> à 1m80 du sol (contrainte de terrain) de composition proche de celle des bureaux (contreplaqué) et les poussières déposées sur 100 cm<sup>2</sup> d'armoires hautes (environ 1,8m).

Les congénères BDE1, BDE100, BDE153, BDE154 et BDE183 n'ont pas été détectés dans les poussières déposées sur armoire. Le profil de congénères des PBDEs obtenu par prélèvement surfacique sur armoire est dominé par le BDE209 suivi des BDE206 et BDE47.

La comparaison avec d'autres études est rendue difficile par l'unité dans laquelle sont exprimées les quantités de PBDE, il s'agit de masses par unité de surface, mais les quantités de poussières analysées ne sont pas connues. Ainsi, un taux d'empoussièrement différent ou des durées de déposition différentes influencent les masses mesurées. Le Tableau 32 présente quelques études pour information. Les autres études, australienne (Toms, 2009) et américaine (Schechter, 2005), quantifient les masses de PBDE directement sur les appareils électroniques connus pour contenir des PBDE.

Tableau 32 : Comparaison des concentrations en PBDE par prélèvement surfacique par essuyage en air intérieur (médiane (min-max)), en ng

Pays	France	France	Australie	USA
Source	Cette étude, 2011	Cette étude, 2011	Toms, 2009	Schechter, 2005
Lieu investigué	Bureaux	Bureaux	Logement	Logement
Nombre d'échantillons	24	24	2	4
Type de surface échantillonnée	Plaque artificielle (1 mois)	Armoire	Télévision	Ordinateur
Surface échantillonnée	100 cm <sup>2</sup>	100 cm <sup>2</sup>	100 cm <sup>2</sup>	100 cm <sup>2</sup>
Solvant utilisé sur la lingette	Hexane	Hexane	Acétone	Hexane
BDE 1	-	-	-	-
BDE 12	0.2 (0.2-0.3)	0.2 (0.2-0.3)	-	-
BDE 28	0.2 (0.2-0.2)	0.43 (0.43-0.43)	-	(0 – 1.1)
BDE 47	0.2 (0.2-0.2)	0.4 (0.3-1.42)	(<LQ-2.9)	(2.2 – 173)
BDE 99	0.8 (0.4-1)	0.4 (0.2-0.5)	<LQ	(0.9 – 390)
BDE 100	1.3 (0.8-1.4)	-	<LQ	(0.2 – 56)
BDE 153	-	-	(<LQ-125)	(0.2 – 34)
BDE 154	-	-	(<LQ- 27)	(0 – 29)
BDE 183	0.2 (0.2-0.8)	-	(<LQ-1460)	(0.1 – 1.9)
BDE 206	0.6 (0.2-1.2)	0.4 (0.2-1.01)	-	-
BDE 209	1.35 (0.7-15.6)	3.6 (0.8-17.91)	(5.4-86.4)	(73.3 – 821)
Somme des PBDE	BDE1, 12, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 206 et 209	BDE1, 12, 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 206 et 209	BDE17, 28, 33, 47, 49, 66, 77, 85, 99, 100, 119, 126, 138, 153, 154, 156, 166, 183, 184, 191, 196, 197, 206, 209	BDE17, 28, 47, 66, 77, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 209
	3.55 (1.2-19.1)	4.35 (0.8-20.1)	595* (5.9 – 2350)	(77 – 1536)



Tableau 33 : Congénères recherchés en réalisant un prélèvement surfacique

Publications	Listes des congénères étudiés																																				
	1	2	3	7	12	15	17	28	47	49	66	71	75	77	85	99	100	118	119	126	138	153	154	156	166	183	184	190	191	196	197	203	206	207	208	209	
[Toms, 2009]	X	X	X	X			X	X	X	X	X	X			X	X	X	X		X	X	X	X	X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X
[Schechter, 2005]							X	X	X		X				X	X	X	X				X	X	X			X								X		X
Cette étude, 2011	X				X			X	X								X	X					X	X			X								X		X

#### 6.4 FACTEURS POUVANT INFLUER LES CONCENTRATIONS DANS LE SANG

Il existe chez la population étudiée, une **différence significative entre la concentration moyenne en PBDE sanguins chez les femmes et celle mesurée chez les hommes**. Les études européennes antérieures n'ont pas mis en évidence ce type de différence (Gomara, 2007 ; Fromme, 2009 ; Kalantzi, 2010).

**L'âge n'est pas corrélé avec les concentrations**. Ceci est en accord avec les conclusions de certaines études européennes antérieures, pour des populations d'âges similaires, adultes âgés d'environ 20 à 60 ans (Gomara, 2007, Fromme, 2009 ; Kalantzi, 2010). Seules des études impliquant des enfants mettent en évidence un impact de l'âge (Roosens, 2010).

Les résultats des prélèvements sanguins montrent une **disparité de concentrations en somme de PBDEs entre chaque bureau** (de 0,21 à 12,46 ng/g de sérum) mais aussi au sein d'un même bureau investigué (d'un facteur 1 à 10 entre les deux personnes d'un même bureau), ceci va dans le même sens que l'absence de relation significative d'impact des concentrations dans le bureau et est également liée à la variabilité intraindividuelle et interindividuelles des mesures. En effet, il n'existe pas de relation significative entre les concentrations dans le sang et les concentrations dans les bureaux, sauf lorsque la somme des PBDE sans le BDE1 et BDE12 est considérée. Il existe alors un lien significatif entre les concentrations dans le sang et celles prélevées activement dans l'air. Toutefois, les prélèvements actifs dans l'air ne concernant que 12 bureaux, il n'est pas possible de conclure statistiquement sur cette relation.

**La consommation de poisson gras a un impact sur les concentrations de PBDE** dans le sang ( $p=1,4 \cdot 10^{-7}$ ). Ce résultat confirme pour la population de l'étude, que l'exposition directe par les biens de consommation, dont les ordinateurs et les téléviseurs, semble inférieure à celle associée à l'alimentation par exemple (Santé Canada, 2004a ; 2007). Elle apporte des éléments d'estimation de l'importance de l'exposition par l'alimentation par rapport à l'exposition via les poussières déposées ou l'air. Elle est en accord avec les travaux de l'AFSSA de 2006 qui montrent que chez les forts consommateurs de poissons et produits de la mer, le poisson est le principal contributeur de l'alimentation. Plusieurs autres études antérieures ont mis en évidence le rôle de la consommation de poissons dans l'exposition au PBDE. Certains, en mesurant les concentrations dans les aliments (Otha, 2002 ; Domingo, 2008), montrent que les poissons sont les aliments contenant le plus de PBDE. D'autres en mettent en évidence une relation significative entre la consommation de poisson et les concentrations sanguines pour les congénères avec moins de 6 bromes (Hirokazu, 2010) ou entre la consommation de poisson et les concentrations dans le lait maternel (Otha, 2002).

Le type de transport utilisé pour se rendre au bureau et le week-end n'est pas lié significativement avec les concentrations sanguines lorsque les sommes de PBDE sont considérées. Toutefois, **des relations existent pour certains congénères considérés individuellement** (BDE153, BDE206). Ceci indiquerait une tendance des transports à impacter les concentrations sanguines en PBDE. Ceci va dans le même sens que des conclusions d'autres études sur l'importance potentielles de l'exposition aux PBDE dans les transports, notamment les automobiles, selon leur âge (Wang, 2010 ; Hazrati, 2006). Ce point nécessiterait d'être étudié dans le cadre d'études spécialement dimensionnées pour étudier l'exposition aux PBDE via les transports, incluant notamment des mesures dans l'habitacle de ces derniers.

**Les paramètres d'exposition au domicile tels que définis dans cette étude, ne permettent pas de mettre en évidence des associations quelconque avec la concentration de PBDEs dans le sang.** Le nombre d'ordinateurs au domicile, le nombre de télévisions et d'autres appareils informatiques et télévisuels ne sont pas directement associées aux concentrations sanguines des volontaires ; pas plus que la présence majoritaire de moquette sur les sols ou de textiles muraux. La fréquence d'ouverture des fenêtres n'est pas directement associée non plus. La description de l'exposition au domicile par questionnaires uniquement reste limitée. Des mesures dans les pièces de vie des volontaires apporteraient plus de renseignements sur le rôle de l'exposition au domicile. Toutefois, les coûts engendrés et l'acceptabilité ne seraient pas les mêmes que dans cette étude de faisabilité.

## 6.5 CONSEQUENCES EN TERMES DE RISQUES SANITAIRES PAR INHALATION

L'apport d'un éclairage en termes de risques sanitaires est très limité en l'état actuel des connaissances, car seule l'inhalation dans les bureaux peut être prise en compte et les connaissances toxicologiques pertinentes sur les PBDE existent pour très peu de congénères.

Les risques sanitaires peuvent être estimés en croisant les informations relatives à l'exposition et les valeurs toxicologiques de référence. **Il existe une seule valeur toxicologique de référence (VTR) par inhalation, elle concerne le DécaBDE et s'élève à 6 ng/m<sup>3</sup>** pour des effets sur la thyroïde (étude animale chez le rat, exposition subchronique, NOAEL=1,1 mg/m<sup>3</sup>).

Les concentrations en BDE209 (seul décaBDE mesuré) sont comprises entre 0,012 et 0,052 ng/m<sup>3</sup> (prélèvement actif) selon le bureau considéré<sup>21</sup>.

La concentration inhalée est estimée comme suit :

$$CI = \left( \sum_i (C_i \times t_i) \right) \times F \times \frac{T}{T_m}$$

Ou CI : Concentration journalière inhalée (mg/m<sup>3</sup>)

C<sub>i</sub> : Concentration dans l'air pendant la fraction de temps t<sub>i</sub> (mg/m<sup>3</sup>) *estimée par mesure ou modélisation*

---

<sup>21</sup> Les concentrations dans l'air estimées par prélèvement passif sont plutôt inférieures, en considérant un flux d'air de 3m<sup>3</sup>/jour, selon la littérature (cf 5.4.5.1).

$t_i$  : Fraction du temps d'exposition à la concentration  $C_i$  pendant une journée

$F_i$  : Fréquence d'exposition : nombre de jours d'exposition / 365 jours

T : Durée d'exposition (an)

$T_m$  : Période de temps sur laquelle l'exposition est moyennée (an)

Cette concentration en BDE209 inhalée est donc égale au maximum à  $0,02 \text{ ng/m}^3$ , en considérant des journées importantes de 12h, 5 jours par semaine et 335 jours par an (30 jours de congés payés).

Le quotient de danger CI/VTR est donc de  $0,02/6 = 0,003 < 1$  (valeur repère).

Les risques liés uniquement à l'inhalation de BDE209 dans les bureaux investigués dans l'étude sont donc non préoccupants pendant la période d'étude, au regard des prélèvements et analyses réalisés. Toutefois, les PBDE sont présents également au domicile, dans les transports et dans l'alimentation, ce qui nécessiterait de prendre en compte ces autres sources et voies d'exposition pour une estimation des risques sanitaires complète. En outre, les PBDE constituent un mélange de 209 congénères pour lequel il n'existe pas de VTR, un seul congénère peut être pris en compte dans le présent calcul.

## **7. CONCLUSION ET PERSPECTIVES**

Cette étude de faisabilité visait à mieux connaître pour les PBDE le continuum source-exposition-dose interne chez l'homme, en couplant des mesures des PBDE dans les poussières et l'air des bureaux et dans le sang de leurs occupants.

Le volet spécifique « mesures biologiques » de ce projet a permis plus particulièrement de :

- mettre au point et valider la méthode de dosage des PBDE dans le sang ;
- tester l'acceptabilité et la faisabilité des différents prélèvements : PBDE dans l'air et les poussières des bureaux d'une part et dans le sang de leurs occupants d'autre part ;
- tester l'acceptabilité et la qualité de remplissage des questionnaires sur les environnements professionnel et privé et les habitudes alimentaires ;
- réaliser une estimation des niveaux d'exposition ou d'imprégnation aux PBDE parmi un échantillon de personnes travaillant dans des bureaux ;
- apporter des premiers éléments d'interprétation en termes de risques sanitaires ;
- évaluer la faisabilité d'une étude d'imprégnation sur un plus large échantillon.

La méthode d'analyse des PBDE dans le sang a été mise au point pour les congénères BDE1, BDE12, BDE28, BDE47, BDE99, BDE100, BDE153, BDE154, BDE183, BDE206 et BDE209. L'originalité de cette étude repose sur la prise en compte de congénères qui n'ont jamais été recherchés dans le cadre de la biosurveillance environnementale, notamment les plus faiblement bromés : le BDE1 (mono-BDE) et le BDE12 (di-BDE). Ces PBDE dits « légers » donc à faible nombre d'atomes de brome, peuvent résulter de la débromation des autres congénères. Le BDE206 (nona-BDE) a également été mesuré, il est le produit de débromation le plus fréquent du BDE209.

Les concentrations de PBDE mesurées dans le sang des volontaires en ng/g de sérum sont comprises entre 0,2 et 12,5 ng/g de sérum, avec une moyenne de 2 ng/g de sérum, soit en considérant un taux moyen de lipides dans le sérum de 0,6%, une moyenne de 333 ng/g<sub>lipid</sub> (soit 125 ng/g<sub>lipid</sub> sans le BDE209).

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que dans les autres études européennes et en particulier dans l'autre étude française. Les échantillons contiennent majoritairement du BDE209, le plus utilisé actuellement du fait de la réglementation, comme dans les autres études européennes.

Une méthode de prélèvement de poussières déposées par essuyage de plaques artificielles a été développée et utilisée dans cette étude. Les prélèvements par aspirateur utilisés plus couramment dans les domiciles sont moins pratiques dans les bureaux (nuisances) et moins pertinents en termes d'exposition (hauteur d'inhalation, contact bras/mains/bouche). Des plaques de 100 cm<sup>2</sup>, de même nature que celles du mobilier des bureaux investigués ont été essuyées par lingettes. Elles ont été placées pendant 1 mois (novembre 2010). Les contraintes de terrain ne nous ont pas permis toutefois de les positionner à hauteur de personne assise, ce qui aurait été plus adapté pour estimer les concentrations à hauteur d'ingestion et d'inhalation. Elles ont été placées à

1,80 m. L'essuyage sur les armoires de bureau a également été réalisé. Les avantages de cette méthode sont la rapidité et la discrétion des prélèvements. Les inconvénients sont l'absence de possibilité de connaître le volume de poussières prélevées (les lingettes sont directement extraites) et donc l'expression des quantités en masse de PBDE par unité de surface seulement.

Les masses dans les poussières déposées sont comprises entre 1,2 et 19,3 ng/100cm<sup>2</sup> pour le mois de prélèvement considéré. Des prélèvements sur une plus longue durée et durant deux saisons consécutives permettraient d'avoir plus de renseignements sur les variations de niveaux d'exposition.

L'air a également été prélevé, de manière active et de manière passive. Les résultats obtenus ne sont pas corrélés. Ceci peut être dû à la taille des particules prélevées par ces deux systèmes ainsi qu'aux durées et aux modalités de prélèvements différentes.

Les concentrations dans l'air des bureaux (prélèvement actif) sont comprises entre 2,8 et 26,9 ng/m<sup>3</sup>. Les masses dans l'air prélevé de manière passive sont comprises entre 19,6 et 180,2 ng. Soit, si un débit d'air moyen de 3 m<sup>3</sup>/j est considéré, des concentrations comprises entre 0,2 et 2 ng/m<sup>3</sup> (10 fois moins importantes que par prélèvement actif).

Même si les études sont peu nombreuses, limitant la comparaison, les concentrations mesurées dans l'air (actif et passif) dans les bureaux investigués sont inférieures à celles mesurées dans des bureaux aux USA et du même ordre de grandeur que celles mesurées dans des bureaux au Royaume-Unis (comparaison limitée au BDE47 et BDE99). Les concentrations dans les bureaux investigués sont globalement supérieures aux concentrations mesurées par les mêmes méthodes dans des logements, ce qui est en accord avec Harrads *et al.*

Cette étude a permis de démontrer l'importance de mesurer les BDE légers tels que les 1 et 12, les plus volatils, qui ont été retrouvés dans les prélèvements d'air et auxquels les individus peuvent être exposés par inhalation. Les incertitudes associées aux mesures de ces deux BDE peu bromés sont toutefois importantes.

Malgré la taille limitée de l'échantillon étudié, l'analyse statistique des résultats suggère quelques tendances. **Elles sont les suivantes, pour la population concernée par l'étude (sélection sur la base du volontariat, non extrapolable à l'ensemble de la population et des immeubles de bureaux) et dans la limite du nombre d'individus et de bureaux inclus :**

- l'étude ne met pas en évidence de lien significatif entre les concentrations mesurées dans l'air et les poussières déposées de bureaux investigués et les concentrations sanguines de leurs occupants (sauf dans un cas, en considérant la somme des PBDE sans le BDE1 et le BDE12, il existe un lien significatif entre les concentrations dans l'air (prélèvements actifs) et dans le sang, mais il y a uniquement 12 prélèvements actifs),
- les concentrations sanguines sont significativement plus élevées chez les hommes que chez les femmes,
- le mode de transport pourrait impacter les concentrations sanguines en certains congénères,

- la consommation de poisson gras est significativement liée aux concentrations sanguines.

Pour la période de prélèvement (novembre 2010) et les bureaux investigués, la voie d'exposition « inhalation » pendant les heures de travail, considérée seule pour le BDE209 n'est pas à l'origine de risques sanitaires (effets sur la thyroïde) inacceptables. Ces sources et voies d'exposition ne sont toutefois pas les seuls vecteurs d'exposition au BDE209. En outre, les PBDE constituent un mélange de congénères et pour la plupart, notamment les plus légers, il n'existe pas de valeur toxicologique de référence (VTR) permettant d'estimer les risques.

En termes de faisabilité, le protocole d'étude a été bien accepté. L'étude pourrait néanmoins être élargie à d'autres types de bureaux et un plus grand nombre de volontaires. Toutefois, il serait peut être préférable au vu des conclusions de cette étude de faisabilité, **d'orienter le protocole vers d'autres sources d'exposition que les bureaux, notamment les transports ou l'alimentation (consommation de poisson)**. Par exemple, des mesures dans l'habitacle des différents moyens de transport des volontaires de cette étude ou d'une autre population si besoin, permettraient de mieux connaître leur impact sur l'imprégnation aux PBDEs, notamment leur rôle éventuel sur les concentrations en BDE1. En outre, l'étude laissant apparaître un impact de la consommation de poissons gras, bien qu'elle n'ait pas été dimensionnée pour étudier le rôle de l'alimentation sur la charge corporelle en PBDE, il serait intéressant de réaliser sur la même population, ou une autre, une étude abordant la question de l'alimentation de manière plus précise (quantités consommées d'après photos, suivi des consommations pendant 1 mois, etc.). La mesure des lipides dans le sérum de chaque individu pourrait également être ajoutée.

Enfin, l'utilisation des PBDE étant progressivement abandonnée, des études visant certains retardateurs de flammes bromés de remplacement pourraient être envisagées tel que l'hexabromocyclodécane (HBCD), le decabromodiphényléthane (DBDPE) ou le bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane (BTBPE), par exemple.

## 8. REFERENCES

**AFSSA** (2006). Avis de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la présence de retardateurs de flamme bromés dans les aliments. Maisons-Alfort, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments: 31.

**Allen, J., M. McClean, et al.** PBDE levels in indoor air and dust collected from US urban residences. *Epidemiology*. 2006; 17(6): S375-S375.

**Allen, J. G., M. D. McClean, et al.** Critical factors in assessing exposure to PBDEs via house dust. *Environment International*. 2008; 34(8): 1085-1091.

**Allen, J. G., M. D. McClean, et al.** Linking PBDEs in house dust to consumer products using X-ray fluorescence. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(11): 4222-4228.

**Anderson, T. D. and J. D. MacRae.** Polybrominated diphenyl ethers in fish and wastewater samples from an area of the Penobscot River in Central Maine. *Chemosphere*. 2006; 62(7): 1153-1160.

ASTM-D6661-01 (2006). Standard practice for field collection of organic compounds from surfaces using wipe sampling. ASTM.

ASTM-D6966-08 (2008). Standard practice for collection of settled dust samples using wipe sampling methods for subsequent determination of metals.

ASTM-D7296-06 (2006). Standard practice for collection of settled dust samples using dry wipe sampling methods for subsequent determination of Beryllium and compounds.

Bernard, C. E. (2008). Sampling household surfaces for pesticide residues: Comparison between a Press Sampler and solvent-moistened wipes. *Science of the Total Environment* 389(2-3): 514-521.

Batterman, S. Brominated flame retardants in offices in Michigan, USA. *Environ Int.* 2010 36(6): 548-56.

**Batterman, S. A.** Concentrations and Emissions of Polybrominated Diphenyl Ethers from US Houses and Garages." *Environmental Science & Technology*. 2009; 43(8): 2693-2700.

**Betts, K. S.** Deca PBDE flame retardant gets around. *Environmental Science & Technology*. 2004; 38(3): 50A-51A.

**Birnbaum, L. and E. Cohen Hubal.** Polybrominated Diphenyl Ethers: A Case Study for Using Biomonitoring Data to Address Risk Assessment Questions. *Environmental Health Perspectives*. 2006; 114(11): 1770-1775.

**Bohlin, P., K. C. Jones, et al.** Observations on persistent organic pollutants in indoor and outdoor air using passive polyurethane foam samplers. *Atmospheric Environment*. 2008; 42(31): 7234-7241.

Brookhaven-National-Laboratory (2009). Surface wipe sampling procedure. Upton, Brookhaven National Laboratory.

**Butt, C. M., M. L. Diamond, et al.** Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers in southern Ontario as measured in indoor and outdoor window organic films. *Environmental Science & Technology*. 2004; 38(3): 724-731.

**Cahill, T. M., D. Groskova, et al.** Atmospheric concentrations of polybrominated diphenyl ethers at near-source sites. *Environmental Science & Technology*. 2007; 41: 6370-6377.

**Courtois, C.** Un élément méconnu de la pollution du lac Saint-Pierre. *L'action Nationale*. 2006; Avril-Mai.

**Deng, W. J., J. S. Zheng, et al.** Distribution of PBDEs in air particles from an electronic waste recycling site compared with Guangzhou and Hong Kong, South China. *Environment International*. 2007; 33: 1063-1069.

**Domingo, J. L., R. Marti-Cid, et al.** Human exposure to PBDEs through the diet in Catalonia, Spain: Temporal trend - A review of recent literature on dietary PBDE intake. *Toxicology*. 2008; 248(1): 25-32.

**Environnement Canada.** (2004). "Rapport d'évaluation environnementale préalable des polybromodiphényléthers (PBDE). Loi canadienne sur la protection de l'environnement de 1999." Février 2004.

**Environnement Canada.** (2006). "Centre Saint-Laurent. À la recherche des polybromodiphényléthers (PBDE), de nouveaux contaminants chimiques dans l'environnement."

**Environnement Canada.** (2007). "Substances chimiques ignifuges - Une source de préoccupation environnementale."

**EPA** (2007). A literature review of wipe sampling methods for chemical warfare agents and toxic industrial chemicals. Washington, EPA US: 42.

**Frederiksen, M., C. Thomsen, et al.** Polybrominated diphenyl ethers in paired samples of maternal and umbilical cord blood plasma and associations with house dust in a Danish cohort. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 213(4): 233-242.

**Fromme, H., M. Albrecht, et al.** Integrated Exposure Assessment Survey (INES) Exposure to persistent and bioaccumulative chemicals in Bavaria, Germany. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. 2007; 210(3-4): 345-349.

**Fromme, H. et al.** Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany. *Environ Int*. 2009; 35(8): 1125-35.

**Garcia-Jares, C., et al.** Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*. 2009; 1216(3): 567-597.

**Gevao, B., M. Al-Bahloul, et al.** House dust as a source of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in Kuwait. *Chemosphere*. 2006; 64(4): 603-608.

**Hale, R. C., S. L. Kim, et al.** Antarctic research bases: Local sources of polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(5): 1452-1457.



**Hale, R. C., M. J. La Guardia, et al.** Brominated flame retardant concentrations and trends in abiotic media. *Chemosphere*. 2006; 64(2): 181-186.

**Harrad, S., S. Hazrati, et al.** Concentrations of polychlorinated biphenyls in indoor air and polybrominated diphenyl ethers in indoor air and dust in Birmingham, United Kingdom: Implications for human exposure. *Environmental Science & Technology*. 2006; 40(15): 4633-4638.

**Harrad, S., C. Ibarra, et al.** Polybrominated diphenyl ethers in domestic indoor dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States. *Environment International*. 2008; 34(2): 232-238.

**Harrad, S., R. Wijesekera, et al.** Preliminary assessment of UK human dietary and inhalation exposure to polybrominated diphenyl ethers. *Environmental Science & Technology*. 2004; 38(8): 2345-2350.

**Hazrati, S. and S. Harrad.** Causes of variability in concentrations of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in indoor air. *Environmental Science & Technology*. 2006; 40(24): 7584-7589.

**Hazrati, S. and S. Harrad.** Calibration of polyurethane foam (PUF) disk passive air samplers for quantitative measurement of polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Factors influencing sampling rates. *Chemosphere*. 2007; 67(3): 448-455.

**Hazrati, S. et al.** Passive Air Sampling Survey of Polybrominated Diphenyl Ether in Private Cars: Implications for Sources and Human Exposure. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*. 2010 ; 7(2): 157-164.

**Imm, P. et al.** "Household Exposures to Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in a Wisconsin Cohort." *Environmental Health Perspectives*. 2009 ; 117(12): 1890-1895.

**INERIS (2002).** Intérêt des biomarqueurs dans l'évaluation de l'exposition aux xénobiotiques en population générale : exemples des pesticides et des composés volatils. Verneuil en Halatte: 200.

**INERIS (2005).** Biosurveillance et biomarqueurs. Contextualisation et état des connaissances au niveau européen. Verneuil en Halatte: 45 pages. Verneuil en Halatte: 45.

**INERIS (2006).** Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Décabromo diphényles éthers. Verneuil en Halatte: 14.

**INERIS (2006a).** Estimation des expositions multisources liées à une substance: les retardateurs de flamme bromés. Verneuil en Halatte: 187.

**INERIS (2007).** Evaluation de l'exposition aux substances chimiques en population générale à l'aide de biomarqueurs d'exposition : outils disponibles et critères opérationnels. Verneuil en Halatte: 117.

**INERIS (2010).** Mesure de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés par dosages biologiques : mise au point de la méthode d'analyse des retardateurs de flamme bromés (PBDE) dans le sang. Convention EST-2007-52 – Rapport intermédiaire. Verneuil en Halatte: 23.

**Johnson, P. I., H. M. Stapleton, et al.** Relationships between Polybrominated Diphenyl Ether Concentrations in House Dust and Serum. *Environmental Science & Technology*. 44(14): 5627-5632.

**Johnson-Restrepo, B. and K. Kannan.** An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States." *Chemosphere*. 2009; 76(4): 542-548.

**Jones-Otazo, H. A., J. P. Clarke, et al.** Is house dust the missing exposure pathway for PBDEs? An analysis of the urban fate and human exposure to PBDEs. *Environmental Science & Technology*. 2005; 39(14): 5121-5130.

**Julander, A., H. Westberg, et al.** Distribution of brominated flame retardants in different dust fractions in air from an electronics recycling facility. *Science of the Total Environment*. 2005; 350(1-3): 151-160.

**Karlsson, M., A. Julander, et al.** Levels of brominated flame retardants in blood in relation to levels in household air and dust. *Environment International*. 2007; 33(1): 62-69.

**Kinani, S. and S. Bouchonnet.** Le point sur les polybromodiphényléthers : contamination environnementale et méthodes physico-chimiques d'analyse. *Spectra analyse n°255*. 2007.

**Lagalante, A. F. and T. D. Oswald.** Analysis of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) by liquid chromatography with negative-ion atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry (LC/NI-APPI/MS/MS): application to house dust. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2008; 391(6): 2249-2256.

**Law, R. J., D. Herzke, et al.** Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. *Chemosphere*. 2008; 73(2): 223-241.

LCSQA (2009), F. MARLIÈRE, Métrologie des polluants non réglementés - Observation des niveaux de concentration en pesticides dans l'air ambiant, DRC-09-103343-15172A, Verneuil en Halatte

LCSQA (2004), F. MARLIÈRE, Pesticides dans l'air ambiant : Bilan de la méthodologie de prélèvement, DRC - 04 - 55269 - AIRE - n°1012/FMr, Verneuil en Halatte

**Lorber, M.** Exposure of Americans to polybrominated diphenyl ethers. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*. 2008; 18(1): 2-19.

**Mandalakis, M., E. G. Stephanou, et al.** Emerging contaminants in car interiors: Evaluating the impact of airborne PBDEs and PBDD/Fs. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(17): 6431-6436.

**OQAI (2005).** Hiérarchisation sanitaire des paramètres d'intérêt pour l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur: application aux phtalates, paraffines chlorées à chaîne courte, organo-étains, alkylphénols et retardateurs de flamme bromés, Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur: 55.

**OSHA** Evaluation guidelines for surface sampling methods. Salt Lake City, OSHA Salt Lake City Technical Center - US Department of Labor Occupational Safety & Health Administration.

**Poster, D. L., J. R. Kucklick, et al.** Development of a house dust standard reference material for the determination of organic contaminants. *Environmental Science & Technology*. 2007; 41(8): 2861-2867.

**Regueiro, J., M. Llompарт, et al.** Factorial-design optimization of gas chromatographic analysis of tetrabrominated to decabrominated diphenyl ethers. Application to domestic dust. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2007; 388(5-6): 1095-1107.

**Roosens, L., W. D'Hollander, et al.** Brominated flame retardants and perfluorinated chemicals, two groups of persistent contaminants in Belgian human blood and milk. *Environmental Pollution*. 158(8): 2546-2552.

**Saito, I., A. Onuki, et al.** Indoor organophosphate and polybrominated flame retardants in Tokyo. *Indoor Air*. 2007; 17(1): 28-36.

**Santé Canada. (2004a).** "Fiche d'information - EDPB (éthers diphényles polybromés)." Mai 2004.

**Santé Canada. (2007).** "Incidences des éthers diphényles polybromés sur l'environnement canadien et sur la santé des canadiens."

**Santé Canada (2004).** Rapport sur l'état des connaissances scientifiques sous-jacentes à une évaluation préalable des effets sur la santé : Polybromodiphényléthers (PBDE) (congénères tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-): 34.

**Schechter, A., S. Johnson-Welch, et al.** Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) levels in Livers of US Human Fetuses and Newborns. *Journal of Toxicology and Environmental Health*. 2007; Part A(70): 1-6.

**Schechter, A., O. Papke, et al.** Polybrominated diphenyl ether (PBDE) levels in an expanded market basket survey of US food and estimated PBDE dietary intake by age and sex. *Environmental Health Perspectives*. 2006; 114(10): 1515-1520.

**Schechter, A.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US computers and domestic carpet vacuuming: Possible sources of human exposure. *Journal of Toxicology and Environmental Health-Part a-Current Issues*. 2005; 68(7): 501-513.

**Schechter, A., M. P. Vuk, et al.** Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in US mothers' milk. *Environmental Health Perspectives*. 2003; 111(14): 1723-1729.

**Sjodin, A., O. Papke, et al.** Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere*. 2008; 73(1): S131-S136.

**Sjodin, A., O. Papke, et al.** Concentration of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in household dust from various countries. *Chemosphere*. 2008; 73(1): S131-S136.

**St Amand, A. D., P. M. Mayer, et al.** Modeling atmospheric vegetation uptake of PBDEs using field measurements. *Environmental Science & Technology*. 2007; 41: 4234-4239.

**St-Amand, A. D., P. M. Mayer, et al.** Seasonal trends in vegetation and atmospheric concentrations of PAHs and PBDEs near a sanitary landfill. *Atmospheric Environment*. 2008; 42(13): 2948-2958.

**Stapleton, H. M., J. G. Allen, et al.** Alternate and new brominated flame retardants detected in US house dust. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(18): 6910-6916.

**Stapleton, H. M., T. Harner, et al.** Determination of polybrominated diphenyl ethers in indoor dust standard reference materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2006; 384(3): 791-800.

**Stapleton, H. M., A. Sjodin, et al.** Serum levels of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in foam recyclers and carpet installers working in the United States. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(9): 3453-3458.

**Takigami, H., G. Suzuki, et al.** Transfer of brominated flame retardants from components into dust inside television cabinets. *Chemosphere*. 2008; 73(2): 161-169.

**Takigami, H.** Flame retardants in indoor dust and air of a hotel in Japan. *Environment International*. 2009; 35(4): 688-693.

**Takigami, H.** Brominated flame retardants and other polyhalogenated compounds in indoor air and dust from two houses in Japan." *Chemosphere*. 2009; 76(2): 270-277.

**Toms, L.-M. L.** Concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in matched samples of human milk, dust and indoor air. *Environment International*. 2009; 35(6): 864-869.

**Toms, L. M. L.** Assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in samples collected from indoor environments in South East Queensland, Australia. *Chemosphere*. 2009; 76(2): 173-178.

**VDI4300.** Part 8: Measurement of indoor air pollution - Sampling of house dust. 2001.

**Wanner, A., D. Heitmann, et al.** Polybrominated diphenyl ether (PBDE) in indoor air and house dust from homes in Southern Bavaria. *Gefahrstoffe Reinhaltung Der Luft*. 2008; 68(3): 71-77.

**Wilford, B. H., T. Harner, et al.** Passive sampling survey of polybrominated diphenyl ether flame retardants in indoor and outdoor air in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure. *Environmental Science & Technology*. 2004; 38(20): 5312-5318.

**Wilford, B. H., M. Shoeib, et al.** Polybrominated diphenyl ethers in indoor dust in Ottawa, Canada: Implications for sources and exposure. *Environmental Science & Technology*. 2005; 39(18): 7027-7035.

**Wilford, B. H., G. O. Thomas, et al.** Decabromodiphenyl ether (deca-BDE) commercial mixture components, and other PBDEs, in airborne particles at a UK site. *Environment International*. 2008; 34(3): 412-419.

**Wu, N., T. Herrmann, et al.** Human exposure to PBDEs: Associations of PBDE body burdens with food consumption and house dust concentrations. *Environmental Science & Technology*. 2007; 41(5): 1584-1589.

**Zhu, J. P., Y. Q. Hou, et al.** Identification and determination of hexachlorocyclopentadienyl-dibromocyclooctane (HCDBCO) in residential indoor

air and dust: A previously unreported halogenated flame retardant in the environment. *Environmental Science & Technology*. 2008; 42(2): 386-391.

## 9. LISTE DES ANNEXES

<b>Repère</b>	<b>Désignation</b>	<b>Nombre de pages</b>
<b>Annexe 1</b>	Liste des équipes participantes	2
<b>Annexe 2</b>	Liste des communications et publications programmées	1
<b>Annexe 3</b>	Avis favorables des comités : CPP et AFSSAPS	2
<b>Annexe 4</b>	Modèle de formulaire de consentement signé par les volontaires	2
<b>Annexe 5</b>	Détails de la mise au point de la méthode d'analyse des PBDE dans le sang	15
<b>Annexe 6</b>	Détail des conditions chromatographiques d'analyse des PBDE dans le sérum humain et sur les supports de prélèvements actifs et passifs d'air et poussières	4
<b>Annexe 7</b>	Questionnaire d'exposition	5
<b>Annexe 8</b>	Bordereaux d'analyse	20
<b>Annexe 9</b>	Scripts d'analyses statistiques R	15

# ANNEXE 1

## Liste des équipes participantes

### Promoteur de l'étude, en charge des prélèvements de poussières, analyses des échantillons de sang et de poussières et interprétation et analyse des résultats:

INERIS

Parc technologique ALATA BP 2

60550 Verneuil en Halatte

- Coordination scientifique du projet

Adeline Floch-Barneaud, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle Risques et technologies durables (RISK), Unité Impact sanitaire et expositions (ISAE).

- Prélèvements de poussières et d'air :

Jessica Queron, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Milieux (MILI),

Marc Durif, responsable d'unité, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Milieux (MILI),

Bruno Brouard, technicien, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Milieux (MILI),

Fabrice Godeffroy, technicien, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Milieux (MILI),

- Analyse des échantillons de sang, de poussières et d'air :

Dr. Karine Tack, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Innovation pour la Mesure (NOVA),

François Lestremeau, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Innovation pour la Mesure (NOVA).

Hervé Adrien, technicien, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Innovation pour la Mesure (NOVA).

Claudine Chatellier, technicien, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Innovation pour la Mesure (NOVA).

Jérôme Beaumont, technicien, Direction des risques chroniques, Pôle Caractérisation de l'Environnement (CARA), Unité Innovation pour la Mesure (NOVA).

- Interprétation statistique des résultats :

Adeline Floch-Barneaud, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle RISK, Unité Impact sanitaire et expositions (ISAE).





Cléo Tebby, Ingénieur, Direction des risques chroniques, Pôle dangers et Impact sur le vivant (VIVA), Unité Modèles pour l'Ecotoxicologie et la Toxicologie (METO).

**Demandeur et médecin investigateur coordinateur (en charge de soumission des dossiers d'autorisation et du recueil des consentements)**

Dr Claire Ségala, médecin épidémiologiste,  
SEPIA-Santé  
31 rue de Pontivy  
56150 Baud

**Partenaire en charge de mise à disposition des bureaux et du personnel volontaire et de la réalisation des prélèvements sanguins**

Veolia Environnement Recherche et Innovation  
10, rue Daguerre  
92 500 Rueil-Malmaison

- Mise en place, organisation et suivi de la phase de recueil des données

Dr. Luc Mosqueron, Pharmacien,

Claire Delahaye, chef de projet « Qualité de l'air Intérieur » au sein de la R&D de Veolia

- Prélèvements sanguins

Marie Laurence Grelet, Infirmière du travail

**Prestataire en charge du transport des échantillons biologiques :**

TSE Express Medical  
Siege social  
40, rue Saint Jean de Dieu  
69366 LYON CEDEX 07

**Partenaire en charge de la séparation du sérum :**

Laboratoire de la gare  
3 av Jules Uhry  
60100 CREIL



## ANNEXE 2

### Liste des publications et communications programmées

Ce projet n'a pas fait l'objet de thèse ou de brevet.

#### **Publications :**

- 1- Une publication concernera le protocole d'étude, l'optimisation des méthodes de prélèvement et d'analyses chimiques dans leur globalité et les niveaux de PBDE retrouvés,
- 2- Une seconde publication concernera les développements de méthodes de prélèvements d'air et de poussières, les relations entre PBDE prélevés sur les différents supports,
- 3- Une troisième concernera le développement de méthode• d'analyse des PBDE dans le sang et les déterminants de l'exposition.

La revue envisagée dans un premier temps, pour la première publication, est la revue *Environnement, Risques & Santé*. Il s'agit d'une revue bimestrielle francophone, à **comité de lecture et facteur d'impact**, destinée aux scientifiques intéressés par les relations entre l'environnement et la santé, les ingénieurs soucieux de se familiariser avec l'évaluation des risques sanitaires et les médecins voulant comprendre les démarches scientifiques plus fondamentales utilisées par exemple pour évaluer l'exposition des populations.

Les deux autres publications pourront être soumises dans des revues de portée internationale.

#### **Communications :**

L'étude fera l'objet d'un **poster lors du colloque INERIS-Adebiotech intitulé « Evaluation des expositions de l'Homme via son environnement : nouveaux outils et aide à la décision qui se tiendra les 15 et 16 novembre 2011** sur le Parc Technologique Biocitech à Romainville. Ce colloque national concerne les effets d'exposition à long terme des polluants chimiques et leurs outils d'évaluation. Les Thématiques qui y sont abordées sont les suivantes :

- Stratégies de mesures dans l'environnement pour évaluer l'exposition de l'Homme
- Utilisation et interprétation des marqueurs d'exposition chez l'Homme
- Estimation et reconstitution des expositions : modélisation intégrée, couplage modèle-mesure
- Structuration et motivation de la concertation avec les parties prenantes.

L'étude fera également l'objet **d'un ou plusieurs autres posters et d'une communication dans un colloque international**. Le colloque sera vraisemblablement la Healthy Building Conference 2012.



## **ANNEXE 3**

### **Avis favorables du CPP et de l'AFSAPPS**





# COMITE DE PROTECTION DES PERSONNES OUEST VI

Centre Hospitalier Universitaire Cavale Blanche – Avenue Tanguy Prigent – 29609 BREST Cedex

## Présidente

Dr. Mariannick LE BOT

## Vice Présidente

Me Marie-Claire DUMAS

## Secrétaire Général

Dr. D. CARLHANT

## Secrétaire Général Adj

Dr. Yves GUEDES

## Trésorier

Dr. Catherine BALCON

Docteur C. SEGALA

Sépia Santé

31 rue de Pontivy

56150 BAUD

Brest le, 15 juillet 2010

Nos réf : CPP Ouest 6 - 636

Chère Conscœur,

Le mardi 25 mai 2010, le Comité de Protection des Personnes Ouest VI avait examiné le protocole de l'étude intitulée :

### Estimation de l'exposition passive aux retardateurs de flammes bromés dans des immeubles de bureaux

Le promoteur est l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS)

Les investigateurs sont les Docteurs C. Ségala de Sépia Santé et B. Madelin de Véolia

Après avoir étudié les documents suivants :

- Formulaire de demande d'autorisation signé et daté du 30/04/2010
- Protocole de l'étude version 1 du 30/04/2010
- Bordereau d'enregistrement recherche et collections biologiques
- Attestation d'engagement d'assurance
- Document additionnel signé et daté du 06/05/2010
- Note d'information et de consentement
- Résumé de l'étude

Après avoir entendu les rapporteurs, le Comité avait émis à l'unanimité un avis favorable sous réserve de remarques.

#### *Avalent participé à la délibération*

- |                          |  |
|--------------------------|--|
| - Dr. Carlhant, Dr. Dolz | qualifiés en matière de recherche biomédicale              |
| - Dr. Le Bot             | qualifiée en biostatistiques                               |
| - Dr. Merrien            | Médecin généraliste  |
| - Dr. Milochau           | Pharmacien hospitalier                                     |
| - Mme Jaouen             | Infirmière   |
| - Mme Gloanec            | Assistante sociale   |
| - Mme Omnès, Mme Quentel | représentantes d'association d'usagers du système de santé |

#### *Avaient participé sans voix délibérative*

- |              |  |
|--------------|--|
| - Dr. Balcon | Pharmacien hospitalier                                   |
| - Dr. Lenoir | Médecin généraliste                                      |
| - Mme Léon   | représentant d'association d'usagers du système de santé |

A ce jour, après réception et étude des réponses aux remarques et des documents suivants :

- Protocole version 2
- Document additionnel
- Attestation d'assurance
- Lettre de délégation du promoteur
- Formulaire de demande d'avis



**COMITE DE PROTECTION DES PERSONNES OUEST VI**  
Centre Hospitalier Universitaire Cavale Blanche – Avenue Tanguy Prigent – 29609 BREST Cedex

**L'avis favorable définitif peut prendre effet.**

*En vertu de l'article R1123-28, le présent avis devient caduc si l'étude n'a pas débutée dans un délai de un an.*

Restant à votre disposition pour tout renseignement complémentaire, je vous prie de croire, Chère Conscœur à l'assurance de mes salutations les meilleures.

Mariannick LE BOT  
Présidente du CPP Ouest VI



Identifiants de l'essai clinique			
Titre	Estimation de l'exposition passive aux retardateurs de flamme bromés dans des immeubles de bureaux. Etude pilote.		
Promoteur	INERIS		
Réf. Promoteur	N° ID RCB	2010-A00410-39	Réf. CPP Réf. Afssaps
			Non disponible <b>B100880-20</b>
Expéditeur		Destinataire (demandeur : nom / société / tél.)	
AFSSAPS / DEMEB / Département de l'évaluation des essais cliniques et des médicaments à statut particulier Unité essais cliniques médicaments et hors produits de santé		Claire SEGALA SEPIA SANTE 02 97 28 80 38	
Dossier suivi par : Stéphanie VALLET Tél : 33 (0) 1 55 87 36 41 / Fax : 33 (0) 1 55 87 36 42		Fax	<b>02 97 28 81 10</b>
CPP destinataire en copie	Ouest VI (Brest)	Fax	<b>02.98.34.25.79</b>
			Code 8

Vu le code de la santé publique et notamment ses articles L. 1123-8, R. 1123-32 et vu le dossier de demande d'autorisation d'essai clinique adressé à l'Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé (Afssaps) :

**L'autorisation mentionnée à l'article L. 1123-8 du code de la santé publique est accordée pour l'essai clinique cité en objet.** Cette autorisation est valable pour toute la durée de l'essai à compter de la date de la présente décision.

Toutefois, conformément à l'article R. 1123-33 du code de la santé publique, la présente autorisation devient caduque si la recherche n'a pas débuté dans un délai d'un an.

Pour le Directeur Général et par délégation  
Dr C. BELORGEY-BISMUT  
Chef du Dpt de l'Evaluation des Essais Cliniques  
et des Médicaments à Statut Particulier

**30 AOUT 2010**

Pour toute demande d'informations complémentaires concernant cette autorisation, je vous recommande de solliciter un rendez-vous téléphonique en adressant à cet effet un courriel uniquement sur la boîte **contact-essaiscliniques@afssaps.sante.fr**.

Je vous demande alors de veiller à reporter dans l'objet du message uniquement les mentions suivantes : **AEC/ B100880-20**.

Par ailleurs, afin d'optimiser la gestion des dossiers de modifications substantielles (MS) que vous pourriez être amené(e) à déposer pour l'essai sus-cité, je vous recommande de les transmettre par courriel adressé uniquement sur la boîte **ams-essaiscliniques@afssaps.sante.fr**. Je vous précise qu'il vous est possible d'utiliser à cet effet le système de messagerie électronique sécurisée Eudralink. Lors de l'envoi de ces dossiers, je vous demande de veiller à reporter dans l'objet du message les mentions suivantes :

- pour les MS transmises à l'Afssaps pour information : **MSI / B100880-20**
- pour les MS soumises pour autorisation ou pour les dossiers mixtes (comportant des modifications soumises pour autorisation et d'autres pour information) : **MSA / B100880-20**

**Si vous ne recevez pas toutes les pages de cette télécopie, veuillez contacter le secrétariat de l'Unité essais cliniques médicaments et hors produits de santé au : 33 (0) 1 55 87 36 41.**

**Confidentialité**

Cette transmission est à l'attention exclusive du(des) destinataire(s) ci-dessus mentionné(s) et peut contenir des informations privilégiées et/ou confidentielles. Si vous n'êtes pas le destinataire voulu ou une personne mandatée pour lui remettre cette transmission, vous avez reçu ce document par erreur et toute utilisation, révélation, copie ou communication de son contenu est interdite. Si vous avez reçu cette transmission par erreur, veuillez nous en informer par téléphone immédiatement et nous retourner le message original par courrier. Merci.

**Confidentiality**

This transmission is intended to the addressee(s) listed above only and may contain preferential or/and confidential information. If you are not the intended recipient, you are hereby notified that you have received the document by mistake and any use, disclosure, copying or communication of the content of this transmission is prohibited. If you have received this transmission by mistake, please call us immediately and return the original message by mail. Thank you.



## **ANNEXE 4**

### **Modèle de formulaire de consentement signé par les volontaires**



**Formulaire de consentement pour l'étude** : Estimation de l'exposition passive aux retardateurs de flamme bromés dans des immeubles de bureaux. Etude pilote

Je soussigné,

(nom, prénom, adresse),

certifie avoir lu et parfaitement compris le document d'informations qui m'a été remis et avoir eu un délai de réflexion suffisant et la possibilité de poser toutes les questions que je souhaitais au Dr Madelin (25, rue Balard, 75015 Paris, 01.45.54.80.19 et 06.25.90.71.94).

Je comprends les contraintes (en particulier la prise de sang) et les intérêts potentiels liés à ma participation. J'ai bien noté que les prélèvements effectués seront stockés puis analysés dans les locaux de l'INERIS. Les analyses seront faites dans les semaines qui suivent les prélèvements et au maximum seront conservés 3 mois. L'ensemble des prélèvements ne sera utilisé que dans le cadre de la recherche concernée, soit l'identification et le dosage des PBDE.

Je connais la possibilité qui m'est réservée de refuser de participer à cette étude ou de retirer mon consentement à tout moment et sans avoir à justifier ma décision. Cela ne mettra pas en cause les relations avec mon entreprise.

J'accepte que les données enregistrées à l'occasion de cette étude puissent faire l'objet d'un traitement informatisé anonyme par le promoteur ou pour son compte. J'ai bien noté que le droit d'accès prévu par la loi « informatique et Libertés » (Loi n° 78-17 du 6 janvier 1978, Chapitre V – Exercice du droit d'accès) s'exerce à tout moment auprès du Dr Ségala (médecin investigateur coordonnateur) et que je pourrai exercer mon droit de rectification et d'opposition auprès de celle-ci.

J'accepte que seuls les médecins et les scientifiques impliqués dans cette étude aient accès à l'information me concernant dans le respect le plus strict de la confidentialité.

En fin d'étude, les résultats globaux de l'étude me seront restitués dans un courrier adressé sur mon lieu de travail.

Mon consentement ne décharge en rien les organisateurs de l'étude de leur responsabilité. Je conserve tous les droits garantis par la loi.

J'accepte librement de participer à cette recherche dans les conditions précisées dans le document d'information.

Fait à \_\_\_\_\_ le \_\_\_\_\_ Nom du volontaire \_\_\_\_\_ Signature du volontaire \_\_\_\_\_

-----  
---

Je soussigné, \_\_\_\_\_, certifie avoir communiqué toute information utile concernant les objectifs et les modalités de l'étude. Nous nous engageons à faire respecter les termes de cette note de consentement, conciliant le respect des droits et des libertés individuelles et les exigences d'un travail scientifiques.

Nom \_\_\_\_\_

-----  
Adresse \_\_\_\_\_

-----  
Téléphone \_\_\_\_\_

-----  
Nom et coordonnées du médecin :

Fait à

le

Signature

*Un exemplaire est à remettre au volontaire, le second remis à SEPIA-Santé sous enveloppe fermée. Ce formulaire a été établi conformément à la loi 2004-806 du 9 août 2004*

## **ANNEXE 5**

### **Détails de la mise au point de la méthode d'analyse des PBDEs dans le sang**

Extrait du rapport **N° DRC-09-90685-03641A** intitulé Mesure de l'exposition aux retardateurs de flamme bromés par dosages biologiques : mise au point de la méthode d'analyse des retardateurs de flamme bromés (PBDE) dans le sang.

*De C. Chatellier, H. Biaudet, S. Kinani, A. Floch-Barneaud et K. Tack.*

Rapport intermédiaire transmis à l'ANSES le 10 mars 2009.





## **MATERIELS ET METHODES**

### **Principe de l'analyse des PBDEs**

La mise au point de la méthode d'analyse des PBDEs dans le sang consiste en une extraction des PBDEs par extraction liquide – solide sur cartouche SPE. L'extrait est ensuite purifié par passage sur une colonne de gel de silice multicouche. Cette étape est ensuite suivie d'une concentration des extraits. Les PBDEs sont séparés par chromatographie phase gazeuse (GC) et détectés en spectrométrie de masse en mode ionisation chimique négative par capture d'électrons (ECNI Electron Capture Negative Ionization). Les étapes décrites ci-dessous sont issues de la littérature (Covaci 2005, Thomsen 2007, Jaraczewska 2006, Covaci 2007).

### **Echantillons**

La mise au point a été effectuée à partir de dopage de sérum de cheval commercialisé par Sigma-Aldrich (réf : H1270). Le sérum de cheval présente l'avantage d'avoir des bruits de fond très faibles par rapport au sérum humain.

### **Conservation**

Avant centrifugation, le sang prélevé peut être stocké 24 heures à 4°C. Après centrifugation, le sérum doit être conservé par congélation à -20°C (conservation possible pendant 1 an à cette température) jusqu'à son analyse en évitant un trop grand nombre de cycles de décongélation-recongélation. De plus, pour éviter une éventuelle photodégradation des PBDEs, les échantillons sanguins devront être placés dès que possible, lors du prélèvement, à l'abri de la lumière (à l'aide de feuilles d'aluminium par exemple).

### **Prétraitement des échantillons**

Le traitement a été adapté à un volume assez faible (5 mL) afin de limiter les volumes de sang prélevés. Couramment, le sérum est obtenu, en phase supérieure, lors de la coagulation du sang recueilli ou par centrifugation du sang qui contiendrait un agent d'anti-coagulation.

Après décongélation du sérum, celui-ci est homogénéisé par agitation pendant 2 min.

Les étalons internes sont ajoutés à 5 mL de sérum. L'agitation est effectuée sous vortex puis par sonification pendant 20 min. La solution est mise à stabilisée pendant une nuit à + 4°C.

Enfin, pour dénaturer les protéines, 2 mL d'acide formique et de 3 mL d'eau sont ajoutés avant sonification pendant 20 min.

### **Extraction**

Les extractions ont été réalisées manuellement sur des cartouches SPE (Solid Phase Extraction). Cette étape consiste à extraire les composés lipophiles du sérum, les PBDEs mais également les lipides sur des cartouches hydrophobes (OASIS™ HLB-500 mg/6 mL).

La cartouche a été lavée par 5 mL de dichlorométhane puis activée par 5 mL de méthanol puis 5 mL d'eau.

L'échantillon est chargé sur la cartouche à basse pression positive (2-4 psi). Un rinçage par 3 mL d'eau est effectué avant le séchage de la cartouche sous courant d'azote à une pression positive de 20 psi pendant 10 min.

La cartouche est ensuite centrifugée à 4000 tr.min<sup>-1</sup> pendant 15 min

L'élution de la cartouche a été faite à l'aide de 3 passages de 3 mL de dichlorométhane.

L'extrait final est ensuite concentré à 1 mL sous courant d'azote.

### **Purification et concentration**

L'extrait concentré a ensuite été purifié. Cette purification consiste à éliminer les composés hydrophobes, principalement les lipides et les composés biogéniques polaires comme le cholestérol qui ont été élués en même temps que les PBDEs lors de la phase d'extraction précédemment décrite.

Cette purification des extraits a été effectuée à l'aide d'une cartouche de 6 mL en verre, remplie par (du bas vers le haut) :

- 2 g de silice acidifié (à 44% m/m par de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré à 98%) pour l'élimination des composés hydrophobes
- 200 mg de silice activée fraîchement par calcination 2h à 200°C pour l'élimination des composés biogéniques polaires.

Les PBDEs ont ensuite été élués par 8 mL de dichlorométhane. Puis, l'éluat a été concentré à sec sous courant d'azote, à température ambiante et repris par 60 µL d'isooctane auquel ont été ajoutés 40 µL d'étalon d'injection.

### **Etalonnage – Gamme de concentration étudiée**

Les étalons internes pour réaliser la quantification par CG/SM en mode ionisation chimique négative par capture d'électron (ECNI) sont les BDE-77, BDE-139 et <sup>13</sup>C BDE-209.

La gamme de concentration testée est comprise entre 2 et 100 pg.mL<sup>-1</sup> de sérum.

### **Analyse quantitative**

La quantification et l'identification des PBDEs s'effectuent grâce aux ions spécifiques : ion qualifiant et ion quantifiant.

Les ions qualifiants sont les ions spécifiques de la molécule à étudier. L'ion quantifiant est l'ion majoritaire des ions caractéristiques.

En mode ECNI, le principal ion qualifiant pour les BDE allant de BDE-1 à BDE-206 est l'ion d'unité de masse atomique (UMA) de 81. Leurs ions quantifiants sont les ions d'UMA 79 et 81 que l'on somme. Pour le BDE-209 et le <sup>13</sup>C BDE-209, ces ions sont respectivement les ions 485 et 497.

### **Limite de quantification (LQ)**

La limite de quantification a été déterminée selon le paragraphe 5.1.3.3 de la norme XP T 90 – 210.

La validation de la limite de quantification repose sur des tests statistiques réalisés sur les résultats obtenus lors de l'analyse de 10 extraits indépendants. Ceux-ci correspondent à des échantillons de sérum dopés avec des PBDEs à une concentration égale à la limite de quantification choisie et ayant subi l'ensemble des étapes du protocole. La méthode doit être juste avec un écart inférieur à 10% et fidèle avec un coefficient de variation inférieur à 20%.

Dans le cadre de cette mise au point, la limite de quantification choisie et testée pour les BDE allant de BDE-28 au BDE-183, hors BDE-12, est de 2 pg.mL<sup>-1</sup> et de 20 pg.mL<sup>-1</sup> pour le BDE-12, le BDE-206 et le BDE-209.

### **Stabilité**

La stabilité des échantillons de sérum dopés en PBDEs conservés au réfrigérateur à +4°C a été testée de T0 à T + 3, 7 et 14 jours. Il s'agit, dans ce cas, de vérifier la stabilité des échantillons, tels qu'ils arrivent au laboratoire, avant leur préparation et analyse.

La stabilité des solutions reprises dans l'iso-octane lors de la dernière étape du protocole a également été étudiée. Il s'agit alors de vérifier la stabilité des préparations.

## **RESULTATS DE LA MISE AU POINT**

### **Séparation chromatographique**

Un chromatogramme type obtenu à partir de solutions étalons se trouve en Illustration 9.

Tous les PBDEs sont correctement résolus entre eux. Dans les conditions analytiques utilisées ici, les 11 PBDE sont tous élués en moins de 30 minutes.

Le BDE-206, sur lequel très peu de données sont disponibles, apparaît de sensibilité assez proche de celle du BDE-209. Ces faibles sensibilités peuvent s'expliquer essentiellement par des rendements d'ionisation plus faibles pour ces PBDE les plus lourds.

### **Extraction**

Des taux de rendement de ces extractions par rapport à la valeur théorique et des écarts-types ont été calculés pour ces extractions sur colonne SPE OASIS™HLB. Les taux de rendement obtenus pour chacun des BDE pour chaque concentration testée se trouvent en Illustration 10. Ces rendements d'extraction ont été calculés à partir de trois répétitions prenant en compte l'ensemble du protocole.

Le profil des rendements obtenus est très semblable d'une concentration à une autre.

Les taux de rendements sont supérieurs à 50% pour les différentes concentrations pour les PBDEs compris entre le BDE-28 et le BDE-153. Ces résultats sont comparables à ceux décrits dans la littérature (Covaci 2005) pour ces PBDEs qui sont les plus étudiés par la communauté scientifique.

Pour les BDE de masse plus élevée, les taux de rendements sont légèrement inférieurs. Pour le BDE-183, ils sont compris entre 30 et 55%. Ils sont nettement plus faibles, de l'ordre de 5 à 10%, pour les BDE-206 et BDE-209.

Les rendements les plus faibles pour les BDE les plus légers s'expliquent par leur évaporation lors de l'étape de concentration qui suit l'étape d'extraction. En effet, un test de concentration des extraits avec mise à sec a montré que le BDE-1 se volatilise totalement à cette étape et que plus de 85% du BDE-12 se volatilise également lors de cette étape. Compte tenu de ces observations, le BDE-1 n'est plus considéré dans la suite de ce rapport.

En revanche, les faibles rendements d'extraction des PBDEs les plus lourds lors de cette phase d'extraction sur support hydrophobe et de forte capacité de rétention (SPE OASIS™HLB) s'expliqueraient plutôt par :

- une faible désorption de la cartouche due à la forte lipophilicité de ces composés,
- et/ou à leur forte interaction avec la phase adsorbante.

Des solvants de polarité différente de celle du dichlorométhane utilisé dans cette étude, comme le méthanol ou l'acétone, ne sont pas compatibles avec la nature de l'adsorbant. Le dichlorométhane est donc le solvant optimal malgré des rendements d'extractions très variables selon le BDE.

Par ailleurs, il faut également noter que la présence d'interférents aux faibles concentrations influence les résultats : 105% de rendement d'extraction pour le BDE-28 et 113% pour le BDE-100 à 2 pg.mL<sup>-1</sup> par exemple.

Comme décrit dans la littérature, pour le BDE-209, aucun chromatogramme n'est exploitable pour des concentrations inférieures à 10 pg.mL<sup>-1</sup> de sérum.

Cette étude a permis de montrer que la méthode d'analyse est assez peu sensible pour le BDE-206. Aucun chromatogramme n'est exploitable pour les concentrations inférieures à 20 pg.mL<sup>-1</sup> de sérum.

Les rendements obtenus sur les différentes répétitions pour les différentes concentrations ainsi que les écarts-types calculés à partir de l'ensemble des rendements déterminés se trouvent en Illustration 11.

### Analyse quantitative

Des coefficients de variation ont été calculés sur les concentrations obtenues pour les différents BDE.

A titre d'exemple, les résultats sont présentés pour les concentrations 2 et 20 pg.mL<sup>-1</sup> en Illustration 12 (20 et 200 pg.mL<sup>-1</sup> pour le BDE-209).

Il n'y a pas d'écart type pour le BDE12 car compte tenu de son mauvais rendement d'extraction dû à une importante évaporation, les concentrations analysées sont très faibles. Il n'a été détecté, et donc quantifié, qu'une fois sur les trois répétitions réalisées.

En raison des interférences, l'écart-type le plus important est obtenu pour le BDE-28.

Pour les autres BDE, les écarts-types calculés sur les concentrations sont faibles, et ce, même pour les BDE pour lesquels des rendements d'extraction inférieurs à 10% ont été déterminés.

La méthode analytique détaillée dans ce protocole donne donc des résultats justes dans la gamme de concentration étudiée.

### Limite de quantification

Les résultats obtenus pour les différents congénères sont satisfaisants. A titre d'exemple, le type de résultats fournis par les tests statistiques est donné en Illustration 13 pour le BDE-12 et BDE-153.

L'ensemble des résultats est résumé dans le Tableau 34 ci-dessous.

BDE	LQ étudiée (pg.mL <sup>-1</sup> )	Critère de justesse (<10%)	Critère de fidélité (<20%)	Décision
BDE-12	20	1	22	Résultats satisfaisants par rapport à la difficulté analytique
BDE-28	2	8	18	Satisfaisant
BDE-47	2	1	18	Satisfaisant
BDE-99	2	3	13	Satisfaisant
BDE-100	2	5	7	Satisfaisant
BDE-	2	7	7	Satisfaisant

<b>153</b>				
<b>BDE-154</b>	2	3	7	Satisfaisant
<b>BDE-183</b>	2	7	8	Satisfaisant
<b>BDE-206</b>	20	2	7	Satisfaisant*
<b>BDE-209</b>	20	2	11	Satisfaisant*

Tableau 34 : Résultats des tests statistiques effectués sur les limites de quantification.

\* les tests statistiques ont été effectués sur les 5 premières solutions selon l'ordre de passage sur la chaîne chromatographique en raison d'un manque de stabilité des solutions dans le passeur automatique (Cf. le paragraphe 0 sur la stabilité des échantillons).

La méthode mise au point permet donc d'atteindre des limites de quantification justes et fidèles pour l'ensemble des congénères étudiés du BDE-12 au BDE 209.

### **Stabilité**

Les PBDEs sont sensibles à la photodégradation mais leur temps de demi-vie est différent selon le congénère et essentiellement en fonction de la matrice dans laquelle ils se trouvent. Leur dégradation consiste en une débromation donc à la formation de BDE plus légers. La littérature mentionne ce phénomène notamment pour le BDE-209 (Wilford 2008, Fang 2008).

### **Stabilité des solutions préparées**

L'étude de la stabilité des solutions préparées pour la détermination des limites de quantification a montré ce phénomène. En effet, au cours de la séquence d'analyse de ces solutions, la concentration en BDE-209 a décliné pendant que celles du BDE-206 croissaient. Cette évolution a été constatée sur la durée d'une séquence d'injection d'environ 8 heures ; les solutions se trouvaient alors dans le passeur d'échantillons. Ces variations sont illustrées en Illustration 14. La dégradation est observée à partir de la 6<sup>ème</sup> solution, soit à peu près après 4 H d'attente dans le passeur. C'est pourquoi les tests statistiques pour vérifier la justesse et la fidélité de la limite de quantification ont été calculés sur les cinq premières solutions (Cf. les résultats de stabilité dans le paragraphe 0) pour les BDE-206 et 209. Il est intéressant de noter qu'après une dégradation à un instant T, la concentration atteinte reste sur un palier.

### **Stabilité des échantillons de sérum**

Cette stabilité a été suivie sur trois échantillons simultanément pour les concentrations 2, 4, 10, 20, 40 et 100  $\text{pg.mL}^{-1}$  en PBDE, de BDE-12 à BDE-206, et pour les concentrations 20, 40, 100, 200, 400 et 1000  $\text{pg.mL}^{-1}$  pour le BDE-209. La variation de la concentration mesurée dans les échantillons à T0 (répétabilité) puis à T+3 jours, T + 7 jours et à T + 14 jours est représentée à titre d'exemple, pour les échantillons dopés à 20 et 100  $\text{pg.mL}^{-1}$  de sérum (200 et 1000  $\text{pg.mL}^{-1}$  pour le BDE-209), sur les figures de l'illustration 15.

Pour les échantillons dopés à 20  $\text{pg.mL}^{-1}$ , les variations observées pour les BDE-12 et BDE-28 sont du même ordre de grandeur que les écarts observés en Illustration 11, et ce, pour les différentes concentrations testées. Cela signifie que ces congénères sont stables.

Une augmentation de la concentration en BDE-206 est observée à partir de T + 7 jours. La concentration en BDE-209 diminue dans le même temps. Cette variation semble

faible sur la représentation graphique, cela est, en réalité, dû au facteur 10 de concentration entre le BDE-209 et les autres BDE.

La variation est plus nette pour le point haut des concentrations testées ( $100 \text{ pg.mL}^{-1}$  BDE-206 /  $1000 \text{ pg.mL}^{-1}$  BDE-209). Une augmentation de la concentration en BDE-183 est également identifiable et quantifiable à partir de T + 7 jours.

Les autres congénères apparaissent stables dans le sérum dans un délai de 14 jours.

Les variations peuvent être représentées de façon plus « visuelle » sous la forme d'écart par rapport à la valeur cible (Illustration 16). Cette représentation montre que la variation reste raisonnable pour le BDE-183, de 20 à 30% à T + 7 jours et T + 14 jours. L'augmentation de la concentration du BDE-206 est également de l'ordre de 20% à T + 7 jours. En revanche, la concentration a doublé à T + 14 jours. Pour les cas où de tels rapports de concentration entre les congénères seraient rencontrés, l'analyse du BDE-206 ne pourra donc être réalisée que dans un délai inférieur à 7 jours après le prélèvement et ce, si les échantillons sont conservés au frais et à l'abri de la lumière.

Ces résultats sont représentatifs d'échantillons dans lesquels le BDE-209 serait présent à une concentration bien plus importante que celle du BDE-206 et dans une moindre mesure que celle du BDE-183. Dans le cas contraire, la mesure de la concentration en BDE-206 et BDE-183 serait satisfaisante sur le temps de conservation testée au cours de cette étude.

## **CONCLUSION DE LA MISE AU POINT**

L'originalité de cette étude repose sur la prise en compte de congénères qui ne sont jamais recherchés dans le cadre de biosurveillance environnementale comme le BDE-1 (mono-BDE) et le BDE-12 (di-BDE) ou encore le BDE-206 (nona-BDE). Or, la débromation des PBDE tend vers la formation de PBDE dits « légers » donc à faible nombre de brome.

La méthode mise au point au cours de cette étude a montré qu'elle était juste et fidèle sur une gamme allant de 2 à  $100 \text{ pg.mL}^{-1}$  pour les BDE 28 à BDE-183, de 20 à 100 pour les BDE-12 et BDE-206 et de 200 à  $1000 \text{ pg.mL}^{-1}$  pour le BDE-209.

Les rendements d'extraction sont satisfaisants, supérieurs à 50%, pour la grande majorité des congénères.

Le BDE-1 n'a pu être analysé selon cette méthode en raison de sa trop grande volatilité. Des essais sur l'amélioration du taux de récupération de ce congénère seront réalisés ultérieurement à cette étude.

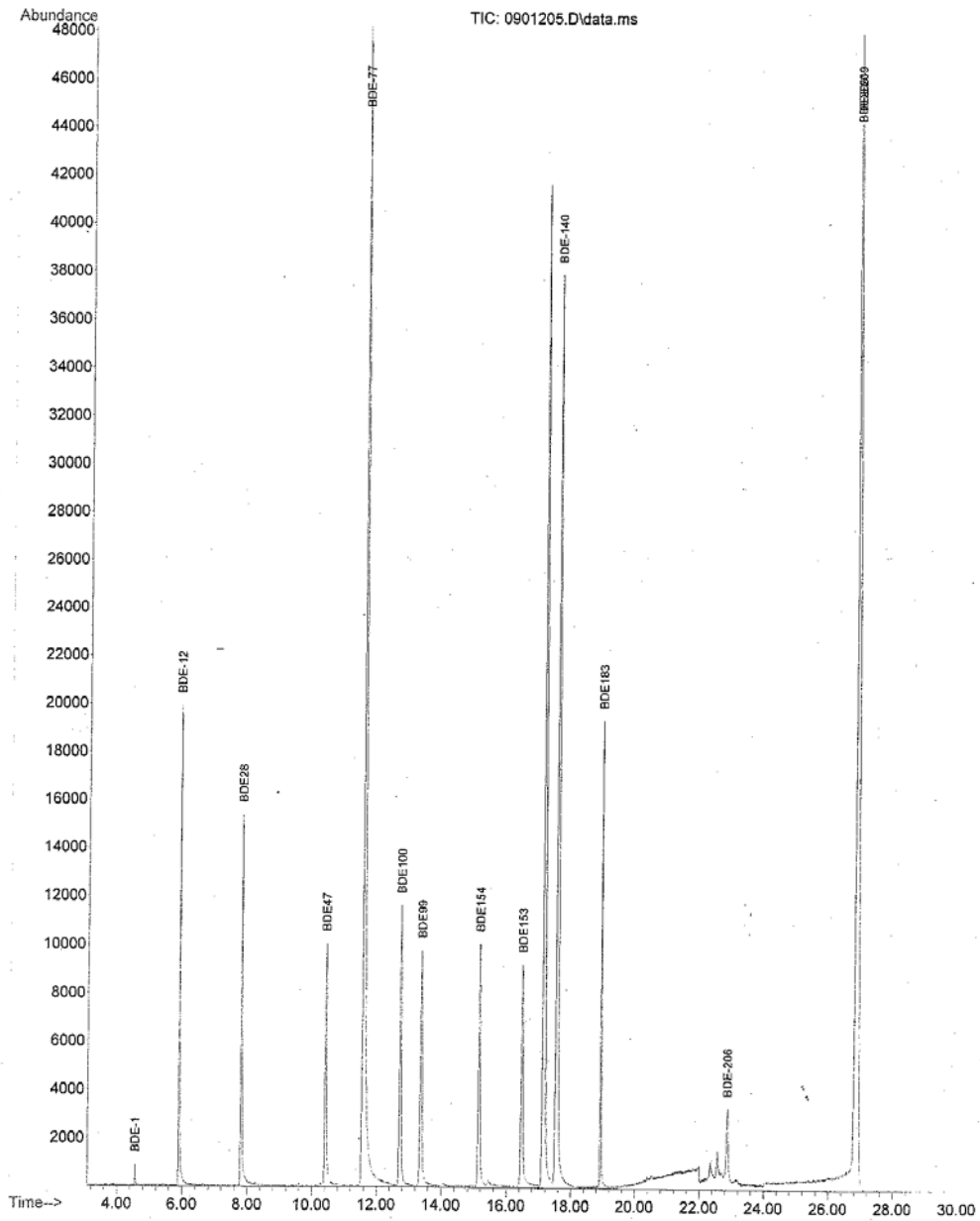
Les études de stabilité ont montré que les PBDE étaient majoritairement stables dans les échantillons de sérum pendant 14 jours. Cependant, une dégradation a été constatée pour le BDE-209 entraînant la formation de BDE-206 et de BDE-183 dans une moindre mesure au-delà de 7 jours de conservation, et ce, lorsque le BDE-209 est dix fois plus concentré que les autres BDE.

La majorité des PBDE est stable lorsque ceux-ci sont en solution dans l'iso-octane. Toutefois, la dégradation du BDE-209 en BDE-206 a été observée après 4 H de séquence d'analyse. Les solutions devront donc être conservées dans le noir jusqu'à leur introduction dans l'appareil.

Illustrations	Désignation
1	Chromatogramme type des PBDE étudiés
2	Rendement des extractions sur SPE OASIS™ pour les différents PBDE, aux 6 concentrations testées
3	Rendements d'extraction : moyenne et écarts-types
4	Moyennes et écarts-types calculés pour les concentrations en PBDE de 2 et 20 pg.mL <sup>-1</sup> (20 et 200 pg.mL <sup>-1</sup> pour le BDE-209)
5	Exemple de résultats fournis par les tests statistiques pour la limite de quantification de BDE-12 et BDE-153
6	Stabilité des solutions préparées en milieu iso-octane à la concentration de la LQ pour le BDE-206 et le BDE-209
7	Stabilité des PBDE dans les échantillons de sérum. Cas des concentrations de 20 et 100 pg.mL <sup>-1</sup> (200 et 1000 pg.mL <sup>-1</sup> pour le BDE-209)
8	Ecart mesuré (en pg.mL <sup>-1</sup> ) aux valeurs cibles de 20 et 100 pg.mL <sup>-1</sup> (200 et 1000 pg.mL <sup>-1</sup> ) pour le BDE-209

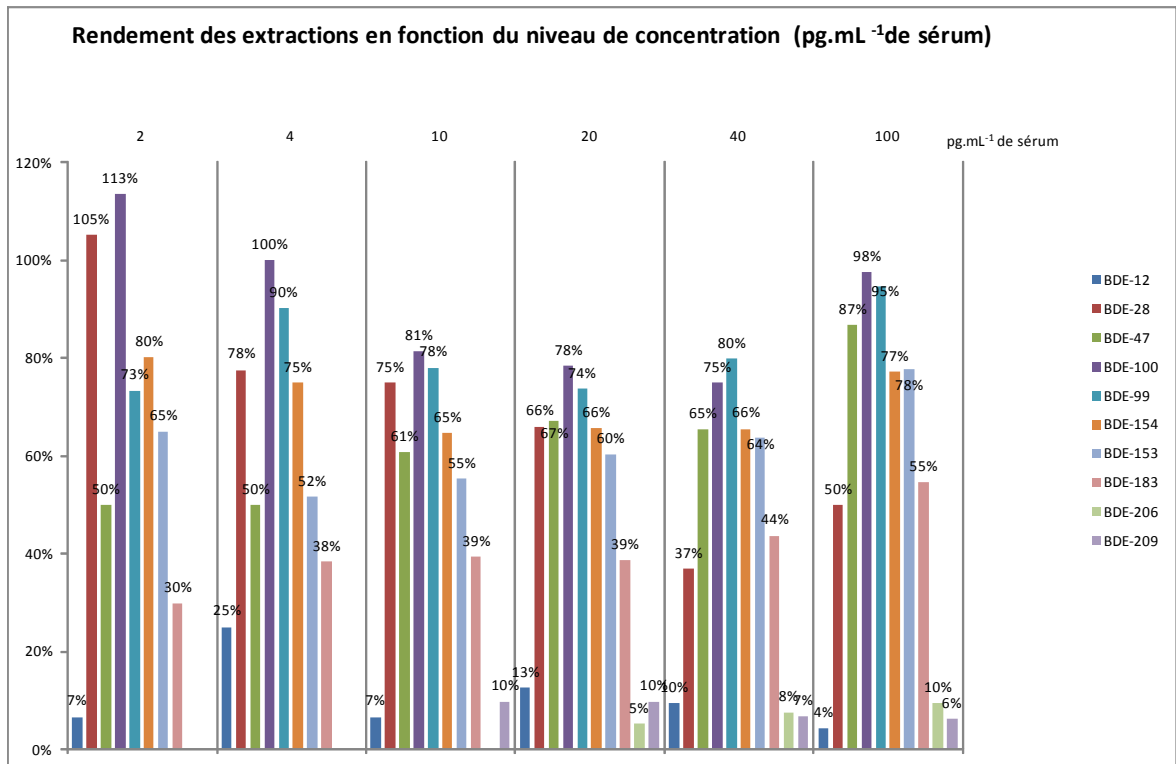
### Illustration 9 : Chromatogramme type des PBDE étudiés

File : C:\MSDchem\1\DATA\09-01\0901205.D  
Operator :  
Acquired : 2 Feb 2009 19:58 using AcqMethod PBDENCI3-cis320-30mq-chro320-SIM3.M  
Instrument : TDU-GC-MS  
Sample Name: ET1-CCT0901051  
Misc Info :  
Vial Number: 37

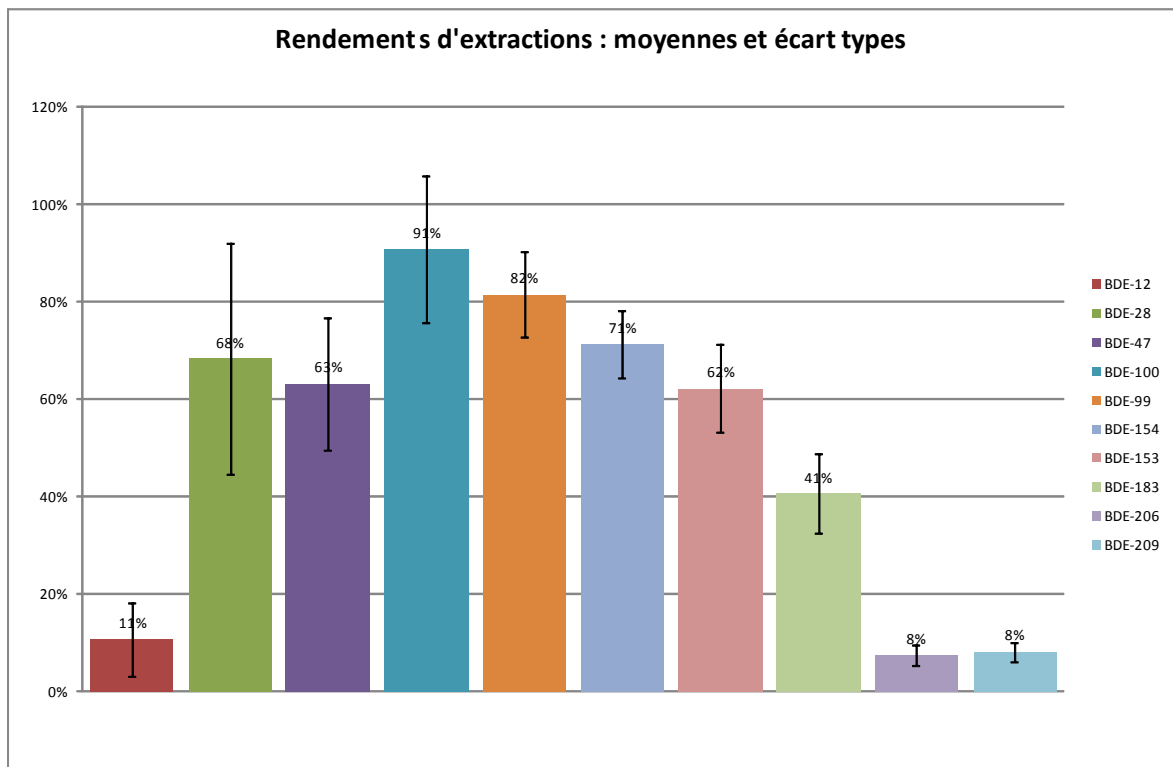




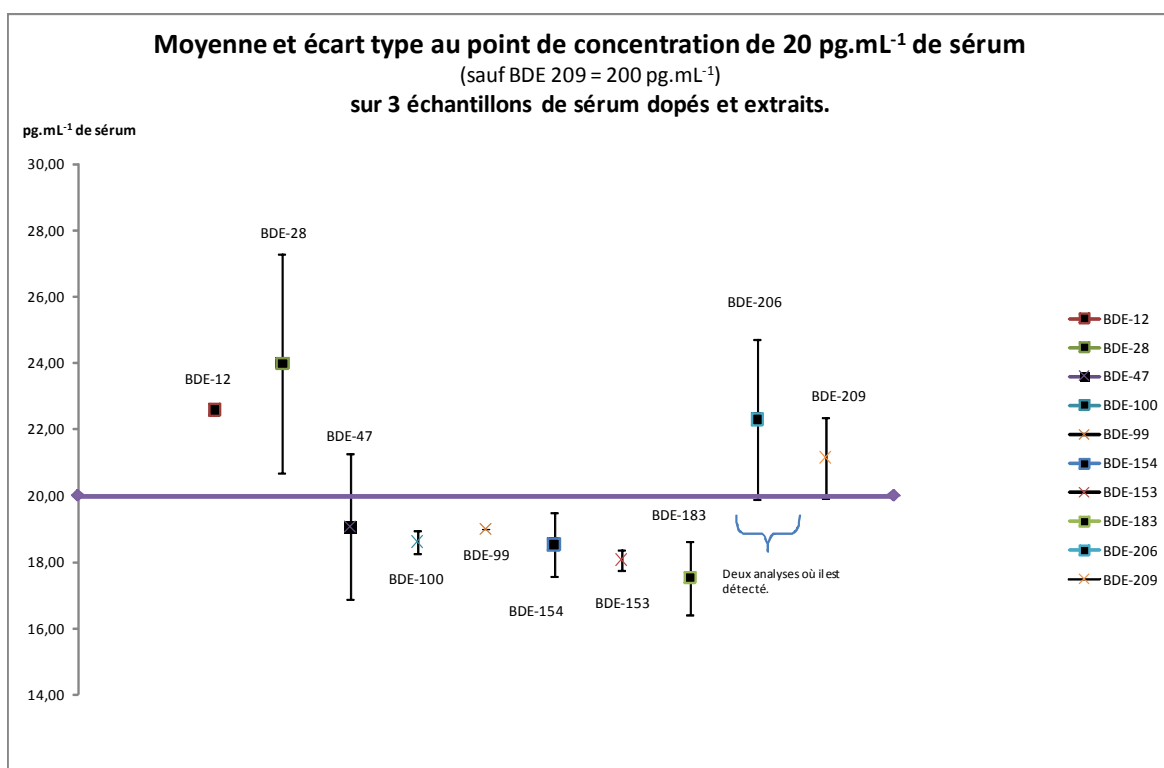
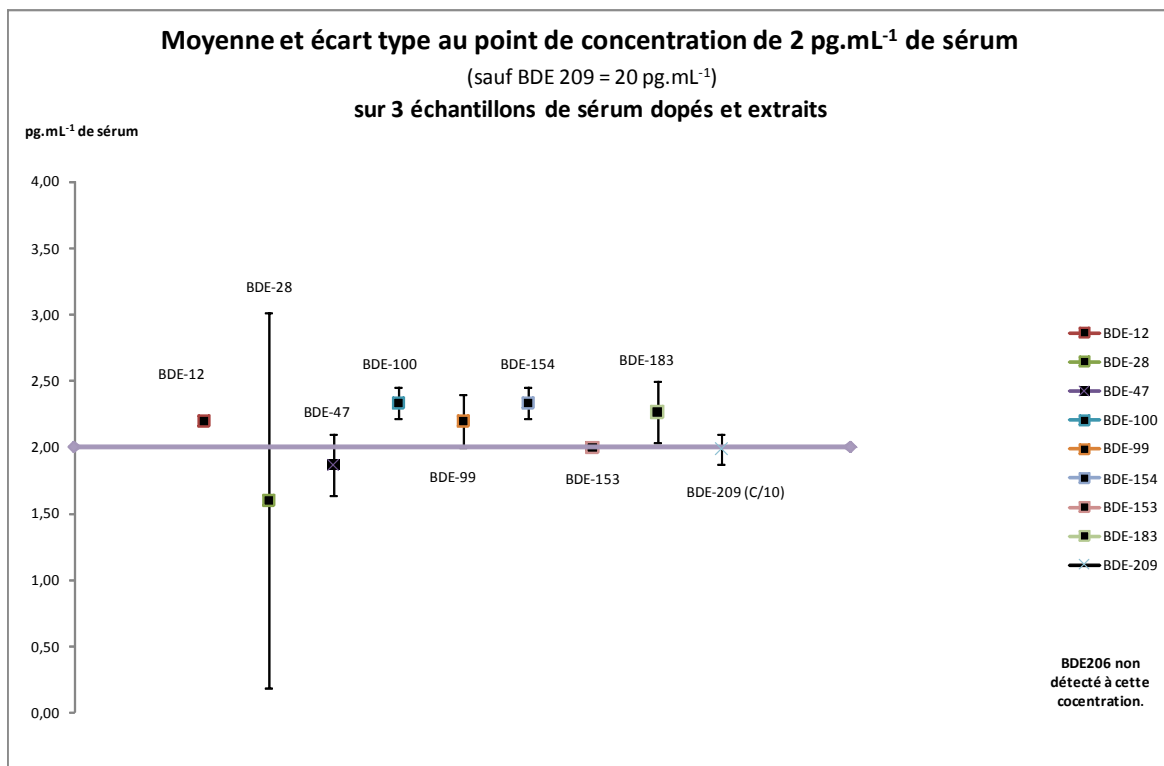
**Illustration 10 : Rendement des extractions sur SPE OASIS™ pour les différents PBDE, aux 6 concentrations testées**



**Illustration 11** : Rendements d'extraction : moyennes et écarts-types.



**Illustration 12** : Moyenne et écarts-types calculés pour les concentrations en PBDE de 2 et 20  $\text{pg.mL}^{-1}$ . (20 et 200  $\text{pg.mL}^{-1}$  pour le BDE-209)



**Illustration 13** : Exemple de résultats fournis par les tests statistiques pour la limite de quantification de BDE-12 et BDE 153.

Composé : BDE-12

ref solution :

ref appareillage : M-CS-069

Unité : pg/mL sérum

Injection	Réponse
1	25,8
2	21,4
3	19,8
4	13,6
5	29,4
6	24,6
7	21,6
8	14,8
9	22
10	21,4

Valeur calculée
25,800
21,400
19,800
13,600
29,400
24,600
21,600
14,800
22,000
21,400
<b>Moyenne</b> 21,440
<b>Ecart-type</b> 4,7252

	Valeur Obtenue	Valeur critique	Conclusion
Critère de justesse	0,96	10	La LQ est juste
Critère de fidélité	22,04	20	La LQ n'est pas fidèle
Limite de quantification choisie	20		La LQ n'est pas acceptable
Limite de détection calculée			

Composé : BDE-153

ref solution :

ref appareillage : M-CS-069

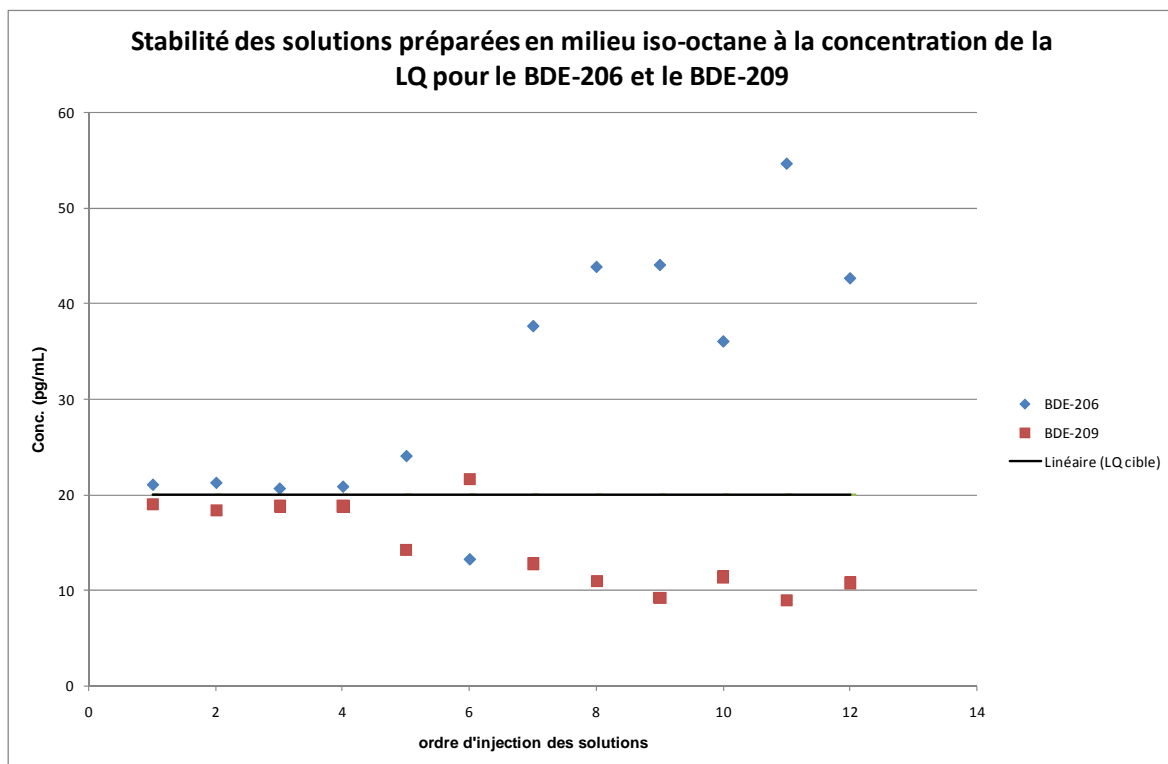
Unité : pg/mL sérum

Injection	Réponse
1	2,2
2	2,2
3	2,2
4	2,4
5	2,6
6	2,6
7	2,2
8	2,4
9	2,4
10	2,4

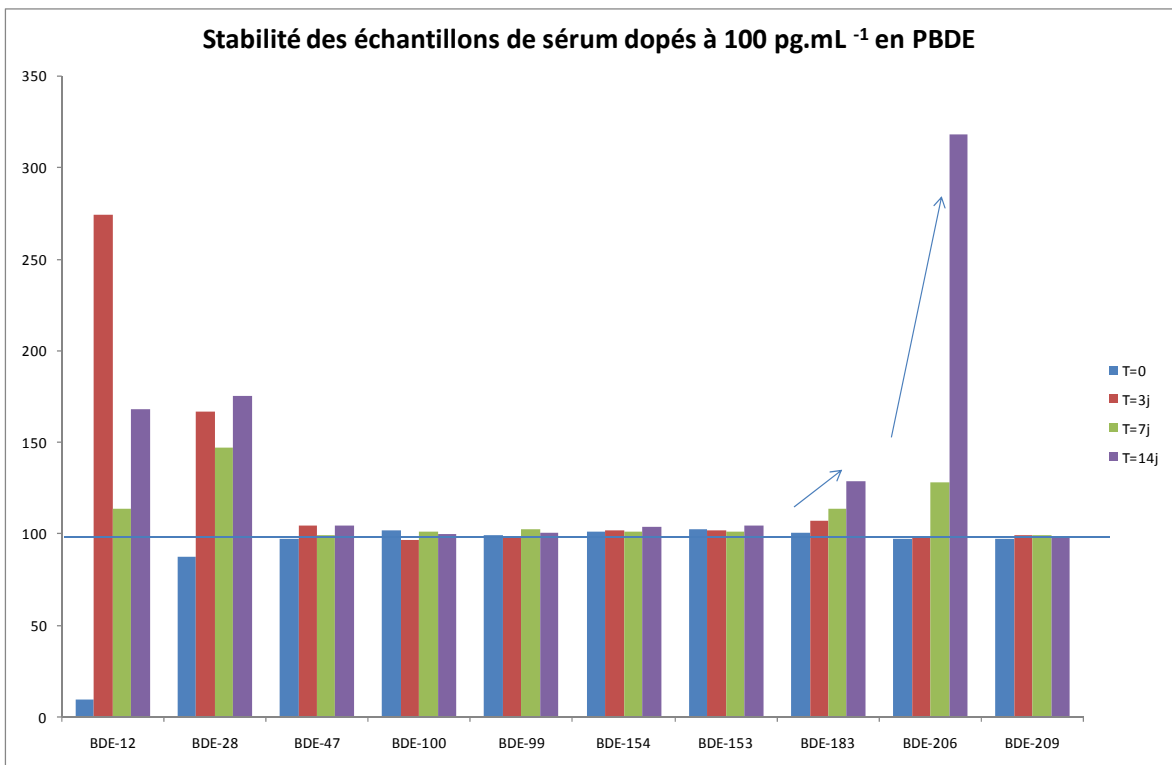
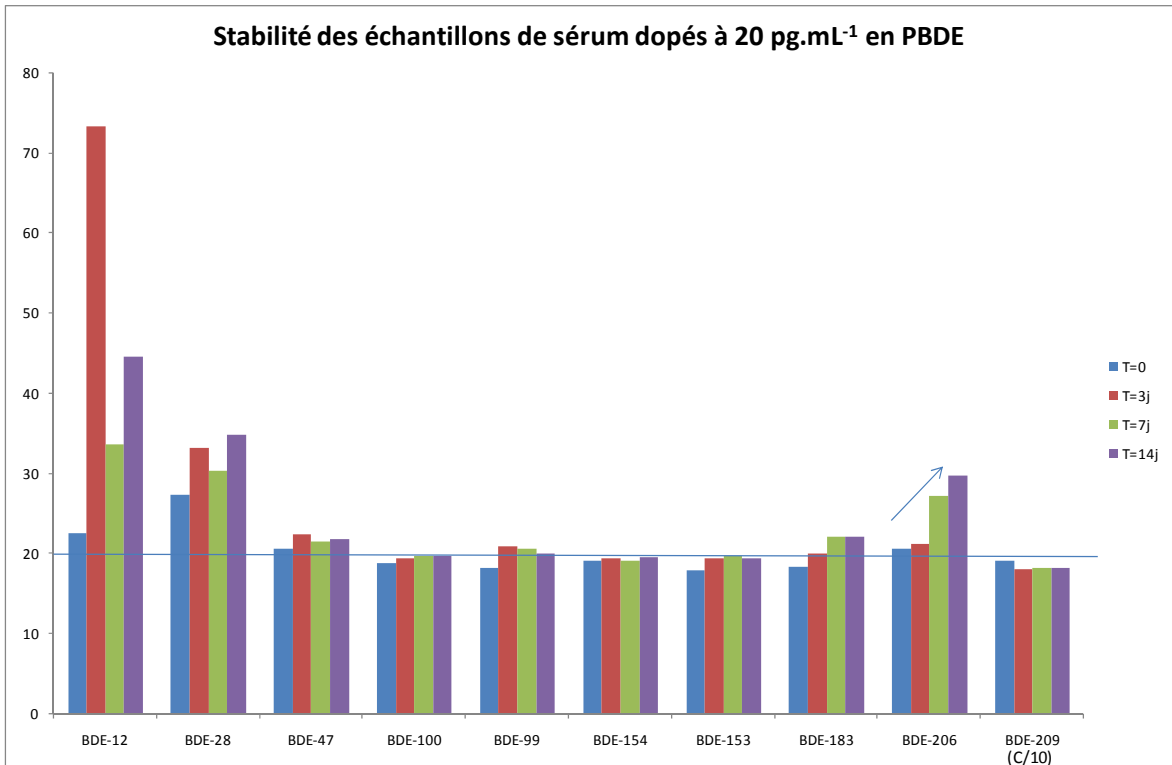
Valeur calculée
2,200
2,200
2,200
2,400
2,600
2,600
2,200
2,400
2,400
2,400
<b>Moyenne</b> 2,360
<b>Ecart-type</b> 0,1578

	Valeur Obtenue	Valeur critique	Conclusion
Critère de justesse	7,22	10	La LQ est juste
Critère de fidélité	6,68	20	La LQ est fidèle
Limite de quantification choisie	2		La LQ est acceptable
Limite de détection calculée	0,667		

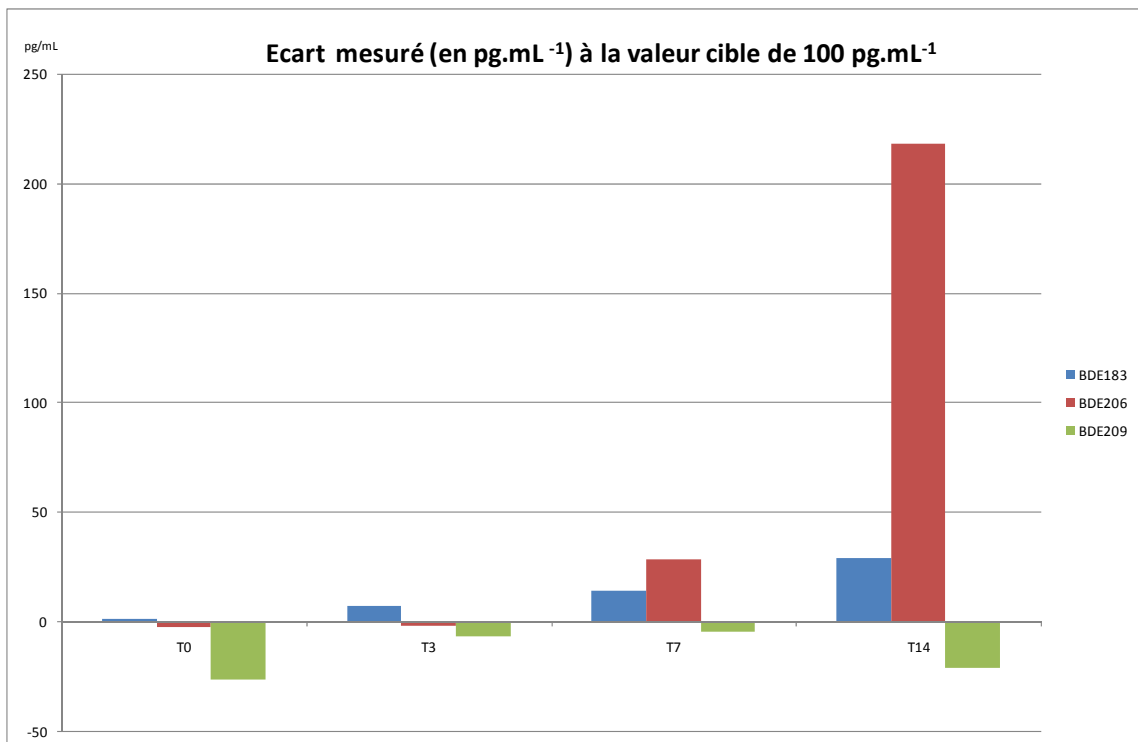
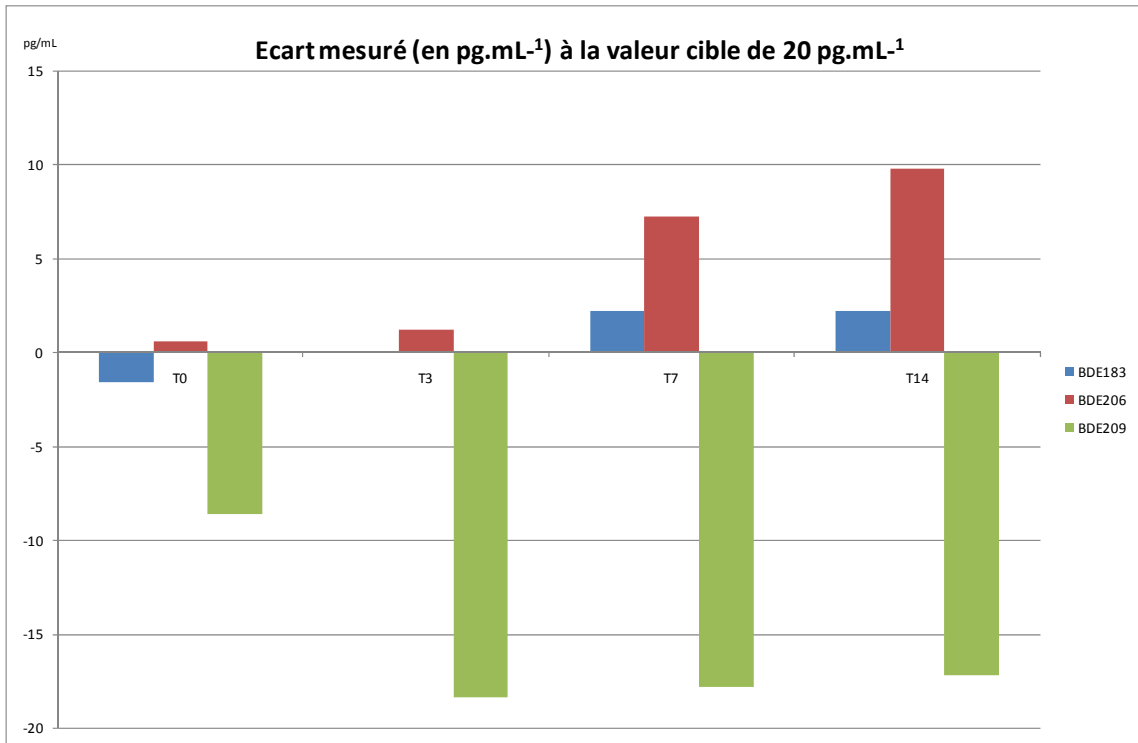
**Illustration 14** : Stabilité des solutions préparées en milieu iso-octane à la concentration de la LQ pour le BDE-206 et le BDE-209.



**Illustration 15 :** Stabilité des PBDE dans les échantillons de sérum. Cas des concentrations de 20 et 100 pg.mL<sup>-1</sup> (200 et 1000 pg.mL<sup>-1</sup> pour le BDE-209)



**Illustration 16** : Ecart mesuré (en  $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) aux valeurs cibles de 20 et 100  $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$  (200 et 1000  $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$  pour le BDE-209)







## **ANNEXE 6**

**Détail des conditions chromatographiques d'analyse des  
PBDE dans le sérum humain et sur les supports de  
prélèvements actifs et passifs d'air et poussières**



❖ **Chromatographie par GC/MS en mode NCI**

- Chromatographe en phase gazeuse Agilent 6890N équipé d'un spectromètre de masse 5973N (simple quadripôle) et d'un passeur d'échantillon MPS2 Gerstel®.
- Colonne : RTX-1614 (Restek). Longueur : 15 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur de phase stationnaire : 0,1 µm.
- Gaz vecteur : Hélium.
- Débit : 1 mL/min.
- Volume injecté : 3 µL.
- Injecteur PTV en mode solvant vent avec insert en verre avec laine à simple restriction
- Paramètres de l'injecteur :

<i>Initial</i>	60°C	<i>Pressure</i>	37.1Kpa	<i>Gas type</i>	Helium
<i>Initial</i>	0.4min	<i>Vent time</i>	0.4min	<i>Flow</i>	1.3mL/mi
<i>Rate 1</i>	12°C/s	<i>Vent flow</i>	100mL/m	<i>Mode</i>	Constant
<i>Final</i>	340°C	<i>Vent</i>	0Kpa	<i>Gas</i>	ON
<i>Final</i>	26.48min	<i>Purge</i>	150mL/m	<i>Saver</i>	50mL/mi
<i>Cryo</i>	ON	<i>Purge</i>	4min	<i>Saver</i>	10min
<i>Equilb.</i>	0.5min				

- Programmation en température du four :

<i>Initial</i>	90°C	<i>Rate 3</i>	50°C/min
<i>Initial time</i>	1.5min	<i>Final</i>	320°C
<i>Rate 1</i>	30°C/min	<i>Hold time</i>	8min
<i>Temp 1</i>	200°C	<i>Post</i>	90°C
<i>Rate 2</i>	5°C/min	<i>Run time</i>	27.27min
<i>Temp 2</i>	265°C		

- Conditions spectrométriques :

Paramètre ligne de transfert : Temp = 320°C

<i>Ionisation</i>	NCI
<i>Gas</i>	Méthane
<i>Flow</i>	40mL/min
<i>Emission current</i>	150µA

Source temp	226°C
Quad temp	176°C
Acquisition mode	SIM

- Mode d'acquisition : SIM (*Selected Ion Monitoring*)

Réglages SIM :

Groupe	m/z	Dwell time
BDE1	79,81,255	100
BDE12	79,81,254	100
BDE28	79,81,327	100
BDE47	79,81,325	100
BDE77-99- 100	79,81,403	100
BDE 153-154- 139	79,81,563	100
BDE183-181	79,81,564	100
BDE209- <sup>C13</sup> 209	485,487,489,4 95	80

## ❖ Chromatographie en phase gazeuse

Les dosages ont été effectués sur un chromatographe à phase gazeuse Varian 450-GC® couplé à un spectromètre de masse quadrupôle Varian 320-MS®.

Les acquisitions ont été effectuées en mode suivi d'ions multiples (MRM).

### Colonne

Type de colonne : RTx©1614 (Longueur = 150 m / Diamètre interne = 0,25 mm / Epaisseur de film = 0,10 µm)

Gaz vecteur : Hélium Alphagaz 2

Débit de gaz vecteur : 1.5 mL/min

Programmation du four : 90°C pendant 0.4 min

30°C/min jusqu'à 200°C

5°C/min jusqu'à 265

50°C/min jusqu'à 340°C-4 minutes

Puis palier à 340°C pendant 4 minutes

### Injecteur

Type d'injecteur : PTV (Programmed Temperature Vaporization)-Type 1079

Type d'insert : insert avec fritté

Programmation de température : 90°C pendant 0.4 min

200°C/min jusqu'à 340°C pendant 20 minutes

Programmation de fuites :

INITIAL : ON à 30

T= 0.01, OFF

T=2 minutes:ON à 30

### Passeur d'échantillons

Solvant de rinçage : isoctane

Volume injecté : 3 µl

Vitesse d'injection : 100 µl/sec

### Conditions spectrométriques

Type : spectromètre de masse avec analyseur TripleQuad

Mode d'ionisation : Impact Electronique (EI)

Délai du solvant : 2 min

Température de la ligne de transfert : 320 °C

Température de la source : 250 °C

Température du manifold : 40 °C

Courant d'émission du filament : 150  $\mu$ A

CID gaz réglé à 1.5 mTorr-Le gaz de collision est de l'Argon

Tension du multiplicateur d'électrons : réglée automatiquement par  
« l'autotune »

## **ANNEXE 7**

### **Questionnaire d'exposition**





Questionnaire

I - Renseignements généraux :

1. Etes vous :

un homme

une femme

2. Quel est votre age ?

.....ans

3. Quelle est votre profession ?

.....

4. Etes-vous fumeur actuellement (au moins 1 cigarette par jour)?

oui

non

5. Avez-vous déjà été fumeur ?

oui

non

6. Etes –vous exposé quotidiennement à la fumée de cigarette d’autres personnes ?

oui

non

II : Votre lieu de travail

*La description du bureau (meubles, matériel informatique, revêtement du mur et des sols) figure dans un document annexe*

7. Quel est votre numéro de bureau, bâtiment, etc. ?

.....

8. Depuis combien de temps (mois, années) travaillez-vous dans ce bureau ?

.....

9. Combien de temps passez-vous en moyenne dans votre bureau par semaine ?  
.....heures

10. Y a-t-il eu dans l'année écoulée, des travaux de rénovation dans votre bureau ?

- oui
- non
- ne sait pas

11. Combien de personnes travaillent le plus souvent dans ce bureau ?

- Vous seul(e)
- Vous et 1 collègue
- Vous et 2 collègues

12. Lorsque vous n'êtes pas dans votre bureau, quelles autres pièces de votre lieu de travail fréquentez-vous le plus ?

- Autre(s) bureau(x), n° .....
- Pièce imprimante/fax/scanner
- Autre(s) pièce(s).....

13. La porte de votre bureau est-elle le plus souvent :

- Fermée
  - Ouverte

14. Combien de fois par semaine en moyenne ouvrez-vous la fenêtre ?

- Jamais
- Moins d'une fois par semaine
- Une fois par semaine ou plus
- Tous les jours

### III. Vos transports

15. Quel est votre moyen de transport principal pour vous rendre au travail ?

- Marche à pied/ 2 roues
- Voiture
- Bus/ Train

16. Quelle est la durée moyenne du trajet ?

.....  
...

17. Quel est votre moyen de transport principalement utilisé les jours non travaillés ?

- Marche à pied/ 2 roues
- Voiture
- Bus/ Train /Avion

IV- Votre habitat :

18. Votre logement principal est-il situé dans un environnement plutôt :

- Urbain
- Semi Urbain
- Rural

19. Indiquez le nombre (0 – 1 – 2 – 3) des éléments suivants au sein de l'habitat principal :

- Télévision : .....
- Ordinateur: .....
- Appareil type imprimante/fax/scanner: .....
- Equipement vidéo (magnétoscope, lecteur DVD, décodeur) : .....

20. Chez vous, indiquez le nombre d'heures moyen d'utilisation hebdomadaire (par semaine) des mêmes éléments :

- Télévision et équipement vidéo : ..... heures/semaine
- Ordinateur et imprimante/fax/scanner : .....heures/semaine

21. Les sols de votre habitation sont-ils majoritairement recouverts de moquette ou de tapis ?

- Oui
- Non

22. Les murs de votre habitation sont-ils majoritairement recouverts de textiles ?

- Oui
- Non

V- Vos habitudes alimentaires :

23. Indiquer la fréquence hebdomadaire avec laquelle vous consommez habituellement les produits alimentaires ci-dessous :

A. Poisson (en général, hors coquillage/crustacés)

- Jamais
- Moins de 4 fois par mois
- Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus

B. Poissons gras (saumon, hareng, maquereau, sardines, truite saumonée, anguille, thon rouge...)

- Jamais
- Moins de 4 fois par mois
- Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus

C. Coquillages/crustacés (crevettes, moules, palourde, calamar...)

- Jamais
- Moins de 4 fois par mois
- Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus

D. Viande/Charcuterie/Oeufs

- Jamais
- Moins de 4 fois par mois
- Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus
- Tous les jours

E. Produits laitiers

- Jamais
- Moins de 4 fois par mois
- Plus de 4 fois par mois mais moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus
- Tous les jours

F. Beurre et huile

- Jamais

- Moins de 4 fois par semaine
- 4 fois par semaine et plus
- Tous les jours

Commentaires libres :

.....

.....

.....

.....

.....

**Merci votre participation !**



## **ANNEXE 8**

### **Bordereaux d'analyses**





## **Résultats sérum**

*(extrait de IM1140AD - 90685\_11\_01\_CG(sm-BDE-serum).DOC)*

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Résultats : exprimés en ng/g de sérum

Référence INERIS	10AV103	10AV104	10AV105	10AV106	10AV107	10AV108	10AV109	10AV110
<b>Référence externe</b>								
BDE1	1.034	0.371	0.225	0.365	0.454	0.164	0.298	<0.1 (0.053)
BDE12	0.015	0.011	0.016	0.009	0.016	0.016	0.007	0.009
BDE28	0.018	0.014	nd	0.015	0.022	nd	0.008	<0.002
BDE47	0.004	0.008	0.010	0.004	0.003	0.013	0.013	0.007
BDE100	0.002	0.002	0.003	<0.002	0.002	0.004	0.013	0.002
BDE99	0.003	0.004	0.011	0.003	0.002	0.012	0.012	0.003
BDE154	<0.01	nd	<0.01	nd	<0.01	<0.01	0.025	0.013
BDE153	0.008	0.003	0.009	0.004	0.006	0.006	0.018	0.013
BDE183	0.003	0.003	0.009	0.003	0.004	0.006	0.006	0.005
BDE206	0.030	0.012	0.016	0.018	<0.01	0.010	0.324	0.028
BDE209	0.401	1.686	0.922	1.696	0.821	0.821	1.342	0.513

Référence INERIS	10AV111	10AV112	10AV113	10AV114	10AV115	10AV116	10AV117	10AV118
<b>Référence externe</b>								
BDE1	0.188	0.177	0.326	0.132	0.156	0.333	0.282	0.248
BDE12	0.015	0.007	0.015	0.010	0.015	0.015	0.012	0.017
BDE28	0.017	nd	nd	0.017	nd	nd	0.016	<0.002
BDE47	0.007	0.005	0.004	0.003	0.005	0.005	0.004	0.007
BDE100	nd	0.004	0.005	0.003	0.003	0.002	<0.002	0.005
BDE99	0.003	0.005	0.081	0.019	0.003	0.003	0.004	0.004
BDE154	nd	2.951	0.042	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE153	0.005	0.365	0.088	0.021	0.006	0.008	0.010	0.009
BDE183	0.003	0.064	0.004	0.004	0.001	0.003	0.002	0.001
BDE206	0.017	0.320	0.016	0.019	0.014	0.016	0.016	0.011
BDE209	1.817	2.055	1.835	0.331	1.248	1.439	1.785	0.859

Référence INERIS	10AV119	10AV120	10AV121	10AV123	10AV124	10AV125	10AV126	10AV127
<b>Référence externe</b>								
BDE1	<0.1 (0.092)	<0.1 (0.081)	nd	0.326	<0.1 (0.07)	<0.1	<0.1)	<0.1 (0.085)
BDE12	0.008	0.008	0.010	0.011	0.005	0.006	0.007	0.004
BDE28	0.015	0.015	0.003	0.002	0.009	0.010	<0.002	<0.002
BDE47	0.005	0.008	0.008	0.006	0.005	0.004	0.008	0.004
BDE100	0.002	0.005	0.003	0.002	0.002	0.002	0.003	<0.002
BDE99	0.003	0.006	0.003	0.002	0.003	0.003	0.004	0.002
BDE154	<0.01	0.011	<0.01	0.010	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
BDE153	0.007	0.021	0.014	0.017	0.010	0.006	0.036	0.006
BDE183	0.003	0.018	0.007	0.006	0.003	0.002	0.005	0.001
BDE206	0.018	0.029	0.018	0.017	0.025	0.033	0.042	0.020
BDE209	1.443	2.32	1.295	1.759	0.337	0.301	3.785	0.084

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Référence INERIS	10AV128	10AV129	10AV130	10AV133	10AV135	10AV137	10AV139	10AV141
Référence externe								
BDE1	<0.1	<0.1	nd	<0.1	0.672	<0.1 (0.067)	0.281	0.341
BDE12	0.003	0.006	0.003	0.007	0.008	0.006	0.006	0.005
BDE28	0.008	0.003	0.002	0.007	0.005	0.002	0.012	0.010
BDE47	0.006	0.008	0.003	0.004	0.011	0.008	0.009	0.005
BDE100	0.002	0.005	<0.002	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002
BDE99	0.005	0.006	0.002	0.003	0.008	0.003	0.004	0.035
BDE154	0.006	0.008	0.01	0.010	0.007	0.005	0.006	0.004
BDE153	0.008	0.014	0.013	0.014	0.010	0.016	0.017	0.012
BDE183	0.003	0.01	0.006	0.008	0.007	0.006	0.007	0.009
BDE206	0.014	0.02	0.012	0.023	0.106	0.018	0.029	0.024
BDE209	0.378	0.097	0.726	1.149	11.623	1.272	3.429	1.698

ND (non détectés) = inférieurs à la limite de détection.

Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

La LD a été calculée selon la méthode suivante : point bas de la gamme d'étalonnage dont le coefficient de variation par rapport à celle-ci est inférieur à 20 %.

LQ= 3 fois la LD

**Assurance qualité :**

	LQ (ng/g) de sérum
BDE1	0.1
BDE12	0.001
BDE28	0.002
BDE47	0.001
BDE100	0.002
BDE99	0.002
BDE154	0.01
BDE153	0.002
BDE183	0.001
BDE206	0.01
BDE209	0.01

**Observations :** Pour le BDE 1, les résultats indiqués entre parenthèses sont donnés à titre indicatifs car ils sont compris entre la LD et la LQ et l'analyse a été effectuée par CG/MS/MS.



**Résultats :****XAD-2/filtre/cart**

*(extrait de IM1140AD - 90685\_11\_01\_CG(sm-BDE-puf\_xad2\_filtres).DOC)*

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Résultats : exprimés en ng pour la totalité du prélèvement

Référence INERIS	10AV676	10AV670	10AV671	10AV672	10AV673	10AV674	10AV675
Référence externe	Blanc	Filtre 1	Cart 1	Filtre 2	Cart 2	Filtre 3	Cart 3
BDE1	nd	nd	38	nd	45	nd	107
BDE12	0.08	nd	0.37	0.01	0.96	0.02	0.12
BDE28	nd	nd	0.16	nd	0.21	0.02	0.35
BDE47	0.03	nd	0.08	0.07	0.19	0.06	0.26
BDE100	0.01	nd	0.02	0.03	0.05	0.03	0.08
BDE99	0.03	0.01	0.05	0.05	0.08	0.03	0.06
BDE154	nd	0.09	0.1	nd	<0.02	<0.02	0.03
BDE153	nd	nd	nd	<0.1	<0.1	nd	<0.1
BDE183	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BDE206	<0.1	nd	nd	nd	0.1	<0.1	<0.1
BDE209	0.33	0.17	0.25	0.17	0.28	0.14	0.26

Référence INERIS	10AV677	10AV678	10AV679	10AV680	10AV681	10AV682	10AV683	10AV684
Référence externe	Filtre 4	Cart 4	Filtre 5	Cart 5	Filtre 6	Cart 6	Filtre 7	Cart 7
BDE1	nd	112	nd	32	nd	49.1	nd	67
BDE12	0.01	0.87	0.01	0.66	0.01	0.85	0.01	0.48
BDE28	nd	0.21	nd	0.13	nd	0.17	nd	0.15
BDE47	nd	0.15	nd	0.15	nd	0.17	nd	0.14
BDE100	0.02	0.01	nd	0.05	0.02	0.06	0.03	0.02
BDE99	0.02	0.03	0.02	0.08	0.04	0.03	0.05	0.03
BDE154	<0.02	nd	nd	<0.02	nd	nd	nd	nd
BDE153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE183	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.01	<0.1	nd
BDE206	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.11	<0.1	<0.1
BDE209	0.14	0.19	0.22	0.11	<0.1	0.16	<0.1	0.1

Référence INERIS	10AV685	10AV686	10AV687	10AV688	10AV689	10AV690
Référence externe	Filtre 8	Cart 8	Filtre 9	Cart 9	Filtre 10	Cart 10
BDE1	nd	24	nd	101	nd	101
BDE12	0.01	0.05	0.01	1.73	0.01	2.99
BDE28	nd	0.09	nd	0.16	nd	0.18
BDE47	nd	0.03	nd	0.17	nd	0.07
BDE100	nd	0.01	0.02	0.04	nd	nd
BDE99	nd	0.02	0.04	0.04	nd	nd
BDE154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE183	nd	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
BDE206	<0.1	<0.1	<0.1	0.13	nd	<0.1
BDE209	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.13	<0.1

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Référence INERIS	10AV691	10AV692	10AV693	10AV694
Référence externe	Filtre 11	Cart 11	Filtre 12	Cart 12
BDE1	nd	228	nd	80
BDE12	nd	3.82	0.11	2.54
BDE28	nd	0.12	nd	0.13
BDE47	nd	0.08	0.05	0.16
BDE100	nd	nd	0.03	0.05
BDE99	nd	nd	0.08	0.05
BDE154	nd	nd	nd	nd
BDE153	nd	nd	nd	nd
BDE183	nd	nd	<0.1	nd
BDE206	<0.1	0.11	nd	<0.1
BDE209	0.15	<0.1	<0.1	<0.1

ND (non détectés) = inférieurs à la limite de détection.

Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

La LQ a été calculée selon la méthode suivante : point bas de la gamme d'étalonnage dont le coefficient de variation par rapport à celle-ci est inférieur à 20 %.

LD= 1/3 LQ

#### Assurance qualité :

	LQ ng pour la totalité
BDE1	1
BDE12	0.01
BDE28	0.01
BDE47	0.01
BDE100	0.01
BDE99	0.01
BDE154	0.02
BDE153	0.1
BDE183	0.1
BDE206	0.1
BDE209	0.1





## **Résultats : PUF/Passif**

*(extrait de IM1140AD - 90685\_11\_01\_CG(sm-BDE-puf\_passifs).DOC)*

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Résultats : exprimés en ng pour la totalité du prélèvement

Référence INERIS	10AV696	10AV697	10AV698	10AV699	10AV700	10AV701	10AV702
<b>Référence externe</b>							
BDE1	16	41	42	32	32	170	11
BDE12	2.5	3.8	5.1	3.1	3.4	4.1	2.1
BDE28	0.5	0.3	0.3	1.3	0.5	0.4	0.5
BDE47	1	1.4	0.9	0.7	0.8	0.8	1.1
BDE100	<0.2	0.3	0.4	0.2	<0.2	0.2	0.2
BDE99	1.1	1.8	1.9	1.3	1.3	1.3	1.2
BDE154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	<0.5
BDE183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE206	2.7	2.3	1.6	1.9	2	2.4	2.2
BDE209	6.9	6.8	<2	<2	6.2	<2	<2

Référence INERIS	10AV703	10AV704	10AV705	10AV706	10AV707	10AV708	10AV709	10AV710
<b>Référence externe</b>								
BDE1	37	14	21	21	26	19	26	35
BDE12	2	1.3	1.4	5.1	2.4	2	8.8	12.5
BDE28	1	0.4	0.6	<0.2	1	0.6	nd	0.7
BDE47	1	1.2	0.9	1.1	1.1	0.7	0.9	1.3
BDE100	0.2	0.3	0.3	0.2	0.7	<0.2	<0.2	<0.2
BDE99	1.2	1.1	1.5	1.5	1.8	1	1.3	1.2
BDE154	nd	nd	nd	nd	0.3	nd	nd	nd
BDE153	1	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd
BDE183	nd	nd	nd	nd	0.5	nd	nd	nd
BDE206	2.4	2.6	2.3	2.2	3.3	2.2	5.4	7.1
BDE209	3.6	<2	2	2.2	10.8	2.7	6.4	14

Référence INERIS	10AV711	10AV712	10AV713	10AV714	10AV715	10AV716	10AV717
<b>Référence externe</b>							
BDE1	26	32	15	34	16	20	16
BDE12	3.5	7	4	4.6	2.9	1.9	2.6
BDE28	0.6	1	0.8	1	0.6	<0.2	0.3
BDE47	0.8	0.9	1.5	2	1.3	1.1	0.9
BDE100	<0.2	<0.2	0.2	0.7	0.2	0.2	0.3
BDE99	1.3	1.4	1.1	1.9	1	1.4	1.4
BDE154	<0.5	nd	nd	<0.5	nd	nd	nd
BDE153	<0.5	<0.5	nd	<0.5	nd	nd	0.5
BDE183	nd	nd	nd	<0.5	nd	nd	nd
BDE206	2.2	2.3	2.6	3.7	2	3	3.1
BDE209	2.4	4	<2	10.2	<2	2.5	3.9

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

Référence INERIS	10AV718	10AV719	10AV720	10AW691	10AW692	10AW693	10AW694	10AW695
<b>Référence externe</b>								
BDE1	27	44	nd	12	13	17	29	18
BDE12	2.4	5.9	0.4	1.7	2.1	2.7	3.3	2.5
BDE28	0.8	<0.2	<0.2	0.8	0.5	0.6	0.6	0.8
BDE47	1.1	1.5	0.5	0.9	0.8	0.7	0.7	0.7
BDE100	<0.2	<0.2	<0.2	0.3	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
BDE99	1.2	1.4	1	1.3	1	1.	1.2	1
BDE154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE153	nd	nd	1	nd	<0.5	<0.5	nd	nd
BDE183	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE206	11	2.8	2.8	1.4	3.3	3.3	2.4	5.3
BDE209	49	2.6	2.8	<2	3.7	2.3	<2	39.4

ND (non détectés) = inférieurs à la limite de détection.

Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

La LQ a été calculée selon la méthode suivante : point bas de la gamme d'étalonnage dont le coefficient de variation par rapport à celle-ci est inférieur à 20%.

LD= 1/3 LQ

**Assurance qualité :**

	LQ ng pour la totalité
BDE1	1
BDE12	0.1
BDE28	0.2
BDE47	0.1
BDE100	0.2
BDE99	0.1
BDE154	0.5
BDE153	0.5
BDE183	0.5
BDE206	1
BDE209	2

**Observations :** RAS



## **Résultats : essuyage plaques**

*(Extrait de IM1140AD - 90685\_11\_01\_CG(sm-BDE-lingette).DOC)*

Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable de l'Entité concernée.

**Attention :** au-delà du 07/10/2011 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

**Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable d'affaire.**

**Nota :** ce document a été émis et est géré par l'unité « Chimie analytique et environnementale »

<b>Original :</b>	<b>A Floch-Barneaud</b>	<b>Copie (s) :</b>	KTa, FLs, J Queyron, DHe, Labo masse
Demandeur interne	<i>K Tack</i>	Client externe :	
Contribution n° :	<i>90786</i>	<b>PRESTATION N° :</b>	<i>90685</i>
Commande / Bon N° :	<i>18038 + 18061</i>	Demande du :	<i>05/01/11 &amp; 18/01/11</i>
Date de réception des objets soumis à essai :	<i>06/01/11 &amp; 18/01/11</i>		

**Objets soumis à essais :** Entièrement consommés   
Retournés pour destruction après stockage

Retournés pour restitution au demandeur

**Exposé de la demande :** *Dosage de PBDE dans des lingettes*

**Description du mode opératoire :**

**1<sup>ère</sup> série :**

Ajout des étalons internes dans l'échantillon de lingette..  
Ajout de 120mL d'un mélange Hexane/Dichlorométhane (1 :1).  
Extraction 30min au bain à ultrason.  
Concentration de l'extrait sous jet d'azote avec ajout de 10µL de Tridécane ( keeper) .  
**Attention : formation d'un précipité blanc après évaporation du DCM.**  
**Nécessité de filtrer l'extrait sur papier filtre pour poursuivre la concentration.**  
Concentration de l'extrait filtré jusqu'à quasi siccité et reprise à 1mL par de l'Isooctane.  
Conservation des extraits à -20°C avant injection.

**2<sup>ème</sup> série :**

Ajout des étalons internes dans l'échantillon de lingette..  
Ajout de 100mL d' Hexane  
Extraction 30min au bain à ultrason.  
Concentration de l'extrait sous jet d'azote avec ajout de 10µL de Tridécane ( keeper), jusqu'à quasi siccité et reprise à 1mL par de l'Isooctane.  
Conservation des extraits à -20°C avant injection.

Analyse CG/SM-simple quad en mode NCI/SIM d'1µL d'extrait.

**Prestation Cofrac :** OUI  NON

### Dates de traitement (extraction, minéralisation...) et d'analyse :

Les échantillons de la 1<sup>ère</sup> série ont été extraits le 13/01/11 et analysés le 18/01/11

Les échantillons de la 2<sup>ème</sup> série ont été extraits le 20/01/11 et analysés le 21/01/11

**Résultats :** exprimés en ng pour la lingette

### 1<sup>ère</sup> Série :

Ref Préparation	jbe11.01.01	jbe11.01.02	jbe11.01.03	jbe11.01.04	jbe11.01.05	jbe11.01.06	jbe11.01.07	jbe11.01.08
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW595</b>	<b>10AW597</b>	<b>10AW599</b>	<b>10AW601</b>	<b>10AW603</b>	<b>10AW605</b>	<b>10AW607</b>	<b>10AW609</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromat	1101092	1101093	1101094	1101095	1101096	1101098	1101099	1101100
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	<0.5 (0.2)	nd	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.3)
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	1,2	1,3	1,3	0,8	1,0	0,9	1,0	1,4
BDE 99	0,8	0,9	0,9	0,4	0,5	0,6	0,6	0,8
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	0,5	0,5	nd	nd	nd	0,7	0,7	nd
BDE 206	0,9	0,8	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.3)	nd	nd	nd
BDE 209	<5.0 (1.0)	15,6	<5.0 (1.4)	<5.0 (2.7)	<5.0 (2.2)	<5.0 (2.7)	<5.0 (1.8)	<5.0 (1.5)

Ref Préparation	jbe11.01.09	jbe11.01.10	jbe11.01.11	jbe11.01.12	jbe11.01.13
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW611</b>	<b>10AW613</b>	<b>10AW615</b>	<b>10AW617</b>	<b>10AW619</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromat	1101101	1101102	1101104	1101105	1101106
Unité	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	1,2	1,4	1,3	1,4	1,3
BDE 99	0,8	0,9	1,0	0,9	0,8
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	0,8	0,6	nd	nd
BDE 206	nd	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	nd
BDE 209	<5.0 (1.0)	<5.0 (2.6)	<5.0 (1.6)	<5.0 (2.2)	<5.0 (1.8)

2<sup>ème</sup> Série :

Ref Préparation	jbe11.01.44	jbe11.01.45	jbe11.01.46	jbe11.01.47	jbe11.01.48	jbe11.01.49	jbe11.01.50	jbe11.01.51
Ref échantillon	<b>10AW621</b>	<b>10AW623</b>	<b>10AW625</b>	<b>10AW627</b>	<b>10AW629</b>	<b>10AW631</b>	<b>10AW633</b>	<b>10AW635</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromatato	1101149	1101150	1101151	1101152	1101153	1101154	1101156	1101157
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	nd	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd	<0.5 (0.2)
BDE 28	nd	nd	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	nd	<0.5 (0.2)
BDE 206	0,6	<0.5 (0.3)	0,5	0,6	0,8	1,2	0,7	1,2
BDE 209	<5.0 (1.0)	<5.0 (0.7)	<5.0 (0.8)	<5.0 (0.9)	<5.0 (0.7)	<5.0 (1.3)	<5.0 (0.7)	<5.0 (1.6)

Blanc Lingette de campagne								
Ref Préparation	jbe11.01.52	jbe11.01.53	jbe11.01.54	jbe11.01.55	jbe11.01.56	jbe11.01.57	jbe11.01.58	jbe11.01.59
Ref échantillon	<b>10AW637</b>	<b>10AW639</b>	<b>10AW641</b>	<b>10AW596</b>	<b>10AW612</b>	<b>10AW620</b>	<b>10AW626</b>	<b>10AW638</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc
Ref chromatato	1101158	1101159	1101160	1101162	1101163	1101164	1101165	1101166
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)
BDE 206	1,2	0,7	0,7	<0.5 (0.4)	0,6	<0.5 (0.4)	0,6	0,6
BDE 209	<5.0 (1.3)	<5.0 (0.7)	<5.0 (0.7)	nd	nd	nd	nd	nd



Essuyage Plaque avant campagne					
Ref Préparation	jbe11.01.60	jbe11.01.61	jbe11.01.62	jbe11.01.63	jbe11.01.64
<b>Ref échantillon</b>	<b>11AC979</b>	<b>11AC983</b>	<b>11AC997</b>	<b>11AD006</b>	<b>11AD014</b>
Type échantillon	Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromato	1101168	1101169	1101170	1101171	1101172
Unité	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	21,1	nd	nd
BDE 12	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd
BDE 28	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	nd	nd	nd
BDE 206	1,0	0,8	0,9	0,7	0,6
BDE 209	nd	<5.0 (2.1)	<5.0 (1.5)	<5.0 (1.3)	<5.0 (1.5)

Blanc Lingette avant campagne					
Ref Préparation	jbe11.01.65	jbe11.01.66	jbe11.01.67	jbe11.01.68	jbe11.01.69
<b>Ref échantillon</b>	<b>11AC980</b>	<b>11AC984</b>	<b>11AC998</b>	<b>11AD007</b>	<b>11AD015</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc
Ref chromato	1101174	1101175	1101176	1101177	1101178
Unité	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	0,6	0,7	0,7	0,6	0,7
BDE 209	nd	nd	nd	nd	nd

nd (non détectés) = inférieurs à la limite de détection. (LD)

Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

La LD a été calculée selon la méthode suivante : point bas de la gamme d'étalonnage dont le coefficient de variation par rapport à celle-ci est inférieur à 20 %.

LQ= 3 fois la LD

### Assurance qualité :

	LQ ng	LD ng
BDE 1	5.0	1.7
BDE 12	0.5	0.2
BDE 28	0.5	0.2
BDE 47	0.5	0.2
BDE 100	0.5	0.2
BDE 99	0.5	0.2
BDE 154	0.5	0.2
BDE 153	0.5	0.2
BDE 183	0.5	0.2
BDE 206	0.5	0.2
BDE 209	5.0	1.7

Rendements d'extraction selon le protocole de la 2<sup>ème</sup> série obtenus sur 3 niveaux de dopage ( 1, 2 et 5 ng).

	Rdt Moyen %	Ecartype Moyen %
BDE 1	83%	3%
BDE 12	98%	6%
BDE 28	94%	4%
BDE 47	95%	5%
BDE 100	95%	3%
BDE 99	97%	6%
BDE 154	92%	5%
BDE 153	105%	3%
BDE 183	109%	11%
BDE 206	115%	12%
BDE 209	130%	14%

### Observations :

*Bien qu'étant inférieures à la LQ voire même à la LD dans certains cas (BDE209) les résultats indiqués entre parenthèses sont donnés à titre indicatifs.*

*La mise au point de l'analyse des BDE sur les lingettes a été réalisée sur des lingettes de type « Swiffer » de la marque Carrefour. Ces lingettes nous permettaient d'extraire par un mélange Hexane/Dichlorméthane (série 1), sans rencontrer de problème par la suite au niveau de la préparation de l'échantillon avant injection et nous permettaient l'injection d'un volume de 3µL .Cependant la campagne de prélèvement a été réalisée avec une autre marque de lingette ( non testée en amont) qui nous as fait connaître quelques difficultés au niveau de la concentration de l'extrait (Série 1) et au niveau de l'injection .En effet le volume d'injection a été réduit à 1µL pour permettre une analyse correcte ayant pour impact directe l'augmentation des seuils d'un facteur 3.*

**Résultats : essuyage armoires**

*(Extrait de IM1140AD - 90685\_11\_01\_CG(sm-BDE-lingette)2.docx)*

**Attention :** au-delà du 07/10/2011 , vérifier à l'aide du réseau, la validité du présent document papier.

**Ce document ne peut être communiqué à des tiers sans autorisation écrite du responsable d'affaire.**

**Nota :** ce document a été émis et est géré par l'unité « Chimie analytique et environnementale »

<b>Original :</b>	<b>A Floch-Barneaud</b>	<b>Copie (s) :</b>	KTa, FLs, J Queyron, DHe, Labo masse
Demandeur interne	<i>K Tack</i>	Client externe :	
Contribution n° :	<i>90786</i>	<b>PRESTATION N° :</b>	<i>90685</i>
Commande / Bon N° :		Demande du :	<i>03/02/11</i>
Date de réception des objets soumis à essai :	<i>03/02/11</i>		

**Objets soumis à essais :** Entièrement consommés   
Retournés pour destruction après stockage

Retournés pour restitution au demandeur

**Exposé de la demande :** *Dosage de PBDE dans des lingettes*

**Description du mode opératoire :**

Ajout des étalons internes dans l'échantillon de lingette..

Ajout de 100mL d' Hexane

Extraction 30min au bain à ultrason.

Concentration de l'extrait sous jet d'azote avec ajout de 10µL de Tridécane ( keeper), jusqu'à quasi siccité et reprise à 1mL par de l'Isooctane.

Conservation des extraits à -20°C avant injection.

Analyse CG/SM-simple quad en mode NCI/SIM d'1µL d'extrait.

**Prestation Cofrac :** OUI  NON

**Dates de traitement (extraction, minéralisation...) et d'analyse :**

Les échantillons ont été extraits le 03/02/11 et analysés les 03 et 04/12/11

Résultats : exprimés en ng pour la lingette

Ref Préparation	jbe11.02.25	jbe11.02.26	jbe11.02.27	jbe11.02.28	jbe11.02.29
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW644</b>	<b>10AW660</b>	<b>10AW668</b>	<b>10AW674</b>	<b>10AW686</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc	1/2 Lingette type "Swiffer" blanc
Ref chromato	1102014	1102015	1102016	1102017	1102018
Unité	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 209	nd	nd	nd	<5.0 (4.8)	nd

Ref Préparation	jbe11.02.01	jbe11.02.02	jbe11.02.03	jbe11.02.04	jbe11.02.05	jbe11.02.06
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW643</b>	<b>10AW645</b>	<b>10AW647</b>	<b>10AW649</b>	<b>10AW651</b>	<b>10AW653</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromato	1102020	1102021	1102022	1102023	1102024	1102025
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	<0.5 (0.3)	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	<0.5 (0.4)	<0.5 (0.2)	nd	<0.5 (0.2)	nd	nd
BDE 209	<5.0 (1.2)	<5.0 (3.7)	<5.0 (3.1)	<5.0 (1.8)	<5.0 (4.5)	<5.0 (0.9)

Ref Préparation	jbe11.02.07	jbe11.02.08	jbe11.02.09	jbe11.02.10	jbe11.02.11	jbe11.02.12
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW655</b>	<b>10AW657</b>	<b>10AW659</b>	<b>10AW661</b>	<b>10AW663</b>	<b>10AW665</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromato	1102027	1102028	1102029	1102030	1102031	1102032
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	1,4	nd	<0.5 (0.3)	nd	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	nd	1,0	<0.5 (0.3)	nd	nd	nd
BDE 209	<5.0 (1.3)	17,7	<5.0 (2.0)	<5.0 (1.9)	<5.0 (0.8)	<5.0 (1.4)

Ref Préparation	jbe11.02.13	jbe11.02.14	jbe11.02.15	jbe11.02.16	jbe11.02.17	jbe11.02.18
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW667</b>	<b>10AW669</b>	<b>10AW671</b>	<b>10AW673</b>	<b>10AW675</b>	<b>10AW677</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromat	1102034	1102035	1102036	1102037	1102038	1102039
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	nd	<0.5 (0.3)	nd	<0.5 (0.2)	nd	<0.5 (0.2)
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 47	nd	<0.5 (0.3)	0,5	nd	nd	0,7
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	nd	nd	nd	0,5	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	0,7	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.2)	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.2)	0,5
BDE 209	7,2	5,9	17,9	<5.0 (3.5)	<5.0 (2.2)	7,1

Ref Préparation	jbe11.02.19	jbe11.02.20	jbe11.02.21	jbe11.02.22	jbe11.02.23	jbe11.02.24
<b>Ref échantillon</b>	<b>10AW679</b>	<b>10AW681</b>	<b>10AW683</b>	<b>10AW685</b>	<b>10AW687</b>	<b>10AW689</b>
Type échantillon	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"	1/2 Lingette type "Swiffer"
Ref chromat	1102041	1102043	1102045	1102047	1102049	1102051
Unité	ng	ng	ng	ng	ng	ng
BDE 1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 12	<0.5 (0.3)	nd	nd	nd	nd	<0.5 (0.2)
BDE 28	nd	nd	nd	nd	nd	0,4
BDE 47	nd	nd	nd	<0.5 (0.3)	<0.5 (0.4)	nd
BDE 100	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 99	<0.5 (0.2)	nd	nd	0,5	nd	nd
BDE 154	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 153	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 183	nd	nd	nd	nd	nd	nd
BDE 206	0,6	<0.5 (0.4)	0,6	0,8	0,8	0,5
BDE 209	7,7	<5.0 (2.5)	12,3	12,3	11,7	7,6

nd (non détectés) = inférieurs à la limite de détection. (LD)

Les résultats compris entre la LD et la LQ (limite de quantification) sont indiqués < LQ.

La LD a été calculée selon la méthode suivante : point bas de la gamme d'étalonnage dont le coefficient de variation par rapport à celle-ci est inférieur à 20 %.

LQ= 3 fois la LD

### Assurance qualité :

	LQ ng	LD ng
BDE 1	5.0	1.7
BDE 12	0.5	0.2
BDE 28	0.5	0.2
BDE 47	0.5	0.2
BDE 100	0.5	0.2
BDE 99	0.5	0.2
BDE 154	0.5	0.2
BDE 153	0.5	0.2
BDE 183	0.5	0.2
BDE 206	0.5	0.2
BDE 209	5.0	1.7

### Observations :

*Bien qu'étant inférieures à la LQ voire même à la LD dans certains cas ( BDE209) les résultats indiqués entre parenthèses sont donnés à titre indicatifs.*





## **ANNEXE 9**

### **Scripts d'analyses statistiques R**



## Analyse des relations entre congénères et supports

```
#chargement des librairies
library(FactoMineR)
library(car)
library(prettyR)
library(ltm)
library(SensoMineR)

getwd()
setwd("d:/Documents and Settings/BARNEAUD/Mes Documents/Biomarqueurs/Projet PBDE
AFSSET/Quest + Analyse stat/Fichiers définitifs")
d<-read.csv2("congeneresairdustND=0.csv", header = T)

# Vérification de la reconnaissance de toutes les variables:
dim(d)
attach(d)
describe(d)

d1<-subset (d, select = c(BDE1,BDE1P,BDE1AFC))
rcor.test(d1, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d12<-subset (d, select = c(BDE12,BDE12P,BDE12LP,BDE12LA,BDE12AFC))
rcor.test(d12, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d47<-subset (d, select = c(BDE47,BDE47P,BDE47LP,BDE47AFC))
rcor.test(d47, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d99<-subset (d, select = c(BDE99,BDE99P,BDE99LP,BDE99LA, BDE99AFC))
rcor.test(d99, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

d100<-subset (d, select = c(BDE100,BDE100P,BDE100LA,BDE100LP,BDE100AFC))
rcor.test(d100, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d153<-subset (d, select = c(BDE153,BDE153P,BDE153AFC))
rcor.test(d153, method="spearman",use="complete")

d153<-subset (d, select = c(BDE153,BDE153P,BDE153AFC))
rcor.test(d153, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

d154<-subset (d, select = c(BDE154,BDE154P,BDE154AFC))
rcor.test(d154, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d183<-subset (d, select = c(BDE183,BDE183LA, BDE183AFC))
rcor.test(d183, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d206<-subset (d, select = c(BDE206,BDE206LA, BDE206LP, BDE206AFC))
rcor.test(d206, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d209<-subset (d, select = c(BDE209,BDE209LA, BDE209LP, BDE209P, BDE209AFC))
rcor.test(d209, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

dP<-subset (d, select = c(BDE209P, BDE206P,BDE153P, BDE100P, BDE99P, BDE47P, BDE28P,
BDE12P, BDE1P))
rcor.test(dP, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

dLP<-subset (d, select = c(BDE209LP, BDE206LP, BDE47LP, BDE12LP))
rcor.test(dLP, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

dLA<-subset (d, select = c(BDE209LA, BDE206LA,BDE183LA,BDE100LA, BDE99LA, BDE12LA))
rcor.test(dLA, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

dAFC<-subset (d, select = c(BDE209AFC, BDE206AFC,BDE183AFC,BDE154AFC, BDE153AFC,
BDE100AFC, BDE99AFC, BDE47AFC, BDE28AFC, BDE12AFC, BDE1AFC))
```

```

rcor.test(dAFC, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

par(mfrow=c(1,2))
plot(BDE100P, BDE99P,col=4)
abline(col=2)

plot(BDE209P, BDE206P,col=4)
abline(col=2)

par(mfrow=c(1,1))
plot(BDE209LA, BDE206LA,col=4)
abline(col=2)

par(mfrow=c(1,1))
plot(BDE100AFC, BDE100P,col=4)
abline(col=2)

getwd()
setwd("d:/Documents and Settings/BARNEAUD/Mes Documents/Biomarqueurs/Projet PBDE
AFSSET/Quest + Analyse stat/Fichiers définitifs")
d<-read.csv2("congeneresairdustND=0.csv", header = T)
d<-d[which(d$volont%in%c("n32","n18","n2","n13","n1","n7","n10","n11")),)

# Vérification de la reconnaissance de toutes les variables:
dim(d)
attach(d)
describe(d)

d1<-subset (d, select = c(BDE1,BDE1P,BDE1AFC))
rcor.test(d1, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d12<-subset (d, select = c(BDE12,BDE12P,BDE12LP,BDE12LA,BDE12AFC))
rcor.test(d12, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d47<-subset (d, select = c(BDE47,BDE47P,BDE47LP,BDE47AFC))
rcor.test(d47, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d99<-subset (d, select = c(BDE99,BDE99P,BDE99LP,BDE99LA, BDE99AFC))
rcor.test(d99, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

d100<-subset (d, select = c(BDE100,BDE100P,BDE100LA, BDE100AFC))
rcor.test(d100, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d153<-subset (d, select = c(BDE153,BDE153P,BDE153AFC))
rcor.test(d153, method="spearman",use="complete")

d153<-subset (d, select = c(BDE153,BDE153P,BDE153AFC))
rcor.test(d153, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

d154<-subset (d, select = c(BDE154,BDE154P,BDE154AFC))
rcor.test(d154, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d183<-subset (d, select = c(BDE183,BDE183LA, BDE183AFC))
rcor.test(d183, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d206<-subset (d, select = c(BDE206,BDE206LA, BDE206LP, BDE206AFC))
rcor.test(d206, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

d209<-subset (d, select = c(BDE209,BDE209LA, BDE209LP, BDE209P, BDE209AFC))
rcor.test(d209, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

dP<-subset (d, select = c(BDE209P, BDE206P,BDE153P, BDE100P, BDE99P, BDE47P, BDE28P,
BDE12P, BDE1P))
rcor.test(dP, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)

```

```
dLP<-subset(d, select = c(BDE209LP, BDE206LP, BDE47LP, BDE12LP))
rcor.test(dLP, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)
```

```
dLA<-subset(d, select = c(BDE209LA, BDE206LA,BDE183LA,BDE100LA, BDE99LA, BDE12LA))
rcor.test(dLA, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)
```

```
dAFC<-subset(d, select = c(BDE209AFC, BDE206AFC,BDE183AFC,BDE154AFC, BDE153AFC,
BDE100AFC, BDE99AFC, BDE47AFC, BDE28AFC, BDE12AFC, BDE1AFC))
rcor.test(dAFC, method="spearman",use="complete", p.adjust=TRUE)
```

```
plot(BDE100P, BDE99P, col=4)
abline(col=2)
```

```
plot(BDE209P, BDE206P, col=4)
abline(col=2)
```

```
plot(BDE209LA, BDE206LA,col=4)
abline(col=2)
```

## Analyse des déterminants d'exposition

```
#chargement des librairies
library(FactoMineR)
library(car)
library(prettyR)
library(ltm)
```

```
getwd()
setwd("d:/Documents and Settings/BARNEAUD/Mes Documents/Biomarqueurs/Projet PBDE
AFSSET/Quest + Analyse stat/Fichiers définitifs")
d<-read.csv2("PBDEjeu1avecND=0.csv", header = T)
d<-d[-which(d$volont%in%c("n32","n18","n2","n13","n1","n7","n10","n11")),)
```

```
# Vérification de la reconnaissance de toutes les variables:
dim(d)
```

```
# Pour définir les variables catégorielles
d$sexe<-as.factor(d$sexe)
d$cta<-as.factor(d$cta)
d$profess <-as.factor(d$profess)
d$fumeur <-as.factor(d$fumeur)
d$dejafum <-as.factor(d$dejafum)
d$passif <-as.factor(d$passif)
d$etage <-as.factor(d$etage)
d$travaux <-as.factor(d$travaux)
d$dateordi <-as.factor(d$dateordi)
d$dateecran <-as.factor(d$dateecran)
d$autrpiec <-as.factor(d$autrpiec)
d$porte <-as.factor(d$porte)
d$souvhebd <-as.factor(d$souvhebd)
d$dateordi <-as.factor(d$dateordi)
d$dateecran <-as.factor(d$dateecran)
d$transport <-as.factor(d$transport)
d$transport2 <-as.factor(d$transport2)
d$environ <-as.factor(d$environ)
d$moquette <-as.factor(d$moquette)
d$textiles <-as.factor(d$textiles)
d$poisson <-as.factor(d$poisson)
d$poisgras <-as.factor(d$poisgras)
d$crustace <-as.factor(d$crustace)
d$viande <-as.factor(d$viande)
d$beurre <-as.factor(d$beurre)
d$lait <-as.factor(d$lait)
```

```

# Pour attacher les données afin de ne pas remettre le nom du dossier à chaque fois
attach(d)

# Description de l'ensemble des variables:
library(prettyR)
describe(d)

# BDE SANGUINS

# Graphes de distributions de quelques BDE sanguins:
par(mfrow=c(1,2))
hist(PBDEs, main ="PBDE sanguins", breaks=12,col=8)
hist(PBDEs2, main ="PBDE sanguins \n sans mono et dibromes", breaks=12, col=8)
x11() #ouvre une nouvelle fenêtre graphique
par(mfrow=c(4,3))
hist (BDE1, main ="BDE1 sanguins", breaks=12)
hist (BDE12, main ="BDE12 sanguins", breaks=12)
hist (BDE28, main ="BDE28 sanguins", breaks=12)
hist (BDE47, main ="BDE47 sanguins", breaks=12)
hist (BDE99, main ="BDE99 sanguins", breaks=12)
hist (BDE100, main ="BDE100 sanguins", breaks=12)
hist (BDE153, main ="BDE153 sanguins", breaks=12)
hist (BDE154, main ="BDE154 sanguins", breaks=12)
hist (BDE183, main ="BDE183 sanguins", breaks=12)
hist(BDE206, main ="BDE206 sanguins", breaks=12)
hist(BDE209, main ="BDE209 sanguins", breaks=12)

# Tests de normalité:test de shapiro en boucle sur les colonnes
res.shap<-NULL
for (i in 51:63){
  res.shap<-c(res.shap,shapiro.test(d(.i))$p.value)
}
res.shap.log<-NULL # test de shapiro en boucle sur les log10 des colonnes sans 0
for (i in c(52,54,56,58:63)){
  res.shap.log<-c(res.shap.log,shapiro.test(log10(d(.i)))$p.value)
}
# la transformation en log permettrait d'avoir une distribution normale pour 4 variables, mais n'est pas
possible pour toutes les variables

mean(BDE209/PBDEs)
mean(BDE1/PBDEs)

# Recherche mathématique des outliers
d1 <- subset(d, select = c(BDE1, BDE12, BDE28, BDE47, BDE100, BDE99, BDE153, BDE154, BDE183,
BDE206, BDE209, PBDEs, PBDEs2))
d1
apply(d1,2,function(x) which(x>(mean(x)+2*sd(x))))

# Corrélation entre les BDE sanguins:
library(ltm)
rcor.test(d1,method="spearman", p.adjust=TRUE)
# BDE209, PBDEs et PBDEs2 fortement corrélés,

# CARACTERISTIQUES DES VOLONTAIRES

# Distribution par sexe:
tapply(PBDEs,sexe,mean)
tapply(PBDEs,sexe,median)
tapply(PBDEs,sexe,min)
tapply(PBDEs,sexe,max)
par(mfrow=c(1,1)) #afficher 1 graphique par fenêtre
boxplot(PBDEs~sexe,ylab="PBDEs",xlab="sexe: 1 = homme, 2 = femme")

# test de normalité
shapiro.test(PBDEs(sexe==1))
shapiro.test(PBDEs(sexe==2)) # on rejette l'hypothèse de normalité

```

```

wilcox.test(PBDEs~sexe)
library(car)
leveneTest(PBDEs~sexe, data=d)
leveneTest(PBDEs~sexe, data=d)
leveneTest(PBDEs2~sexe, data=d)
leveneTest(BDE1~sexe, data=d)
leveneTest(BDE47~sexe, data=d)
leveneTest(BDE99~sexe, data=d)
leveneTest(BDE100~sexe, data=d)
leveneTest(BDE153~sexe, data=d)
leveneTest(BDE154~sexe, data=d)
leveneTest(BDE183~sexe, data=d)
leveneTest(BDE206~sexe, data=d)
leveneTest(BDE209~sexe, data=d)

# Distribution selon statut tabagique:
tapply(PBDEs,fumeur,mean)
tapply(PBDEs,fumeur,median)
tapply(PBDEs,fumeur,min)
tapply(PBDEs,fumeur,max)
boxplot(PBDEs~fumeur,ylab="PBDEs",xlab="fumeur: 0 = non fumeur, 1 = fumeur")

#test de normalité
shapiro.test(PBDEs(fumeur==1))
shapiro.test(PBDEs(fumeur==0))

wilcox.test(PBDEs~fumeur)
library(car)
leveneTest(PBDEs~fumeur, data=d)
leveneTest(PBDEs~fumeur, data=d)
leveneTest(PBDEs2~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE1~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE47~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE99~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE100~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE153~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE154~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE183~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE206~fumeur, data=d)
leveneTest(BDE209~fumeur, data=d)

hist(age, main ="Répartition de l'âge des volontaires")
plot(age,PBDEs)
cor.test(PBDEs,age,method="spearman")
Découpe une variable continue en une variable discrète
agecat <- cut(age,breaks=c(-Inf,30,40,50,Inf),labels=1:4)
agecat
describe(agecat)

# AIR ET POUSSIÈRES

# Graphes de distribution des données air et poussières
par(mfrow=c(2,2))
hist(PBDEsLP, main ="PBDE lingettes plaques", breaks=10)
hist(PBDEsLA, main ="PBDE lingettes armoires", breaks=10)
hist(PBDEsP, main ="PBDE prelevements passifs", breaks=10)
hist(PBDEsAFC, main ="PBDE prelevement actif", breaks=10)

# Pas de distributions normales

d2<-subset(d, select = c(PBDEs,PBDEsLP,PBDEsLA,PBDEsP,PBDEsAFC))
apply(d2,2,function(x) which(x>(mean(x)+2*sd(x)))) # identification des outliers
shapiro.test(log10(PBDEsLP))

```

```

library(ltm)
rcor.test(d2, method="spearman",use="complete")

d3<-subset(d,                                select                                =
c(PBDEsLP,PBDEsLA,PBDEsP,PBDEsAFC,PBDEs2LP,PBDEs2LA,PBDEs2P,PBDEs2AFC,BDE209LP,BDE
209LA,BDE209P,BDE209AFC))
library(ltm)
rcor.test(d3, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

d4<-subset(d,                                select                                =                                c(PBDEs,
PBDEs2,PBDEsLP,PBDEsLA,PBDEsP,PBDEsAFC,PBDEs2LP,PBDEs2LA,PBDEs2P,PBDEs2AFC,BDE209L
P,BDE209LA,BDE209P,BDE209AFC))
library(ltm)
rcor.test(d4, method="spearman",use="complete",p.adjust=TRUE)

hist(tpshebdo, main="Temps hebdomadaire passé au bureau")
summary.lm(lm(PBDEs~PBDEsLP+PBDEsLA+PBDEsP+PBDEsAFC+tpshebdo,
data=cbind(d1,tpshebdo,d2)(-c(13,20,2,1,30,11,10,7,30),))) # même compte tenu du temps hebdomadaire
passé dans le bureau, les concentrations sanguines totales ne sont pas liées aux quantités dans l'air et la
poussière
summary.lm(lm(PBDEs~PBDEsLP+PBDEsLA+PBDEsP+PBDEsAFC+tpshebdo,
data=cbind(d1,tpshebdo,d2))) # avec les divers outliers, rien non plus.

# Distribution selon l'étage
tapply(PBDEs,etage,mean)
tapply(PBDEs,etage,median)
tapply(PBDEs,etage,min)
tapply(PBDEs,etage,max)

par(mfrow=c(4,4))

boxplot(PBDEs~dateordi,ylab="PBDEs",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEs~dateecran,ylab="PBDEs",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordi<-aov(PBDEs~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordi)

aovdateordi<-aov(PBDEs~dateordi)
anova(aovdateordi)

boxplot(PBDEsLP~dateordi,ylab="PBDEs lingette plaquette",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEsLP~dateecran,ylab="PBDEs lingettes plaques",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiLP<-aov(PBDEsLP~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiLP)
*lien significatif

boxplot(PBDEsLA~dateordi,ylab="PBDEs lingette armoire",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEsLA~dateecran,ylab="PBDEs lingettes armoire",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiLA<-aov(PBDEsLA~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiLA)
*pas de lien

boxplot(PBDEsAFC~dateordi,ylab="PBDEs actif",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEsAFC~dateecran,ylab="PBDEs actif",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiAFC<-aov(PBDEsAFC~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiAFC)
*pas de lien

boxplot(PBDEs2AFC~dateordi,ylab="PBDEs2 actif",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEs2AFC~dateecran,ylab="PBDEs2 actif",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiAFC2<-aov(PBDEs2AFC~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiAFC2)
# pas de lien

boxplot(PBDEsP~dateordi,ylab="PBDEs lingette passif",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEsP~dateecran,ylab="PBDEs lingettes passif",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiP<-aov(PBDEsP~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiP)

```



\*pas de lien

```
boxplot(PBDEs2P~dateordi,ylab="PBDEs2 lingette passif",xlab="date de fabrication de l'ordinateur")
boxplot(PBDEs2P~dateecran,ylab="PBDEs2 lingettes passif",xlab="date de fabrication de l'ecran")
aovdateordiP2<-aov(PBDEs2P~dateordi+dateecran)
anova(aovdateordiP2)
# pas de lien
```

```
res.lm.bureaux<-lm(PBDEs~ouvhebd+facade+cta+porte+tpshebdo+tpsbur, data=d)
summary.lm(res.lm.bureaux)
summary.aov(res.lm.bureaux)
```

```
# Corrélation PBDEs sanguin et air et poussières
cor.test(PBDEs,PBDEsLA*tpshebdo,method="spearman")
cor.test(PBDEs,PBDEsLP,method="spearman")
cor.test(PBDEs,PBDEsP,method="spearman")
cor.test(PBDEs,PBDEsAFC,method="spearman")
# aucun des supports n'est corrélé avec les concentrations sanguines
```

```
expoLA<-PBDEsLA*tpshebdo
expoLA
cor.test(PBDEs,expoLA,method="spearman")
```

```
expoLAc<-PBDEs2LA*tpshebdo
expoLAc
cor.test(PBDEs2,expoLAc,method="spearman")
```

```
expoLP<-PBDEsLP*tpshebdo
expoLP
cor.test(PBDEs,expoLP,method="spearman")
```

```
expoLPc<-PBDEs2LP*tpshebdo
expoLPc
cor.test(PBDEs2,expoLPc,method="spearman")
```

```
expoP<-PBDEsP*tpshebdo
expoP
cor.test(PBDEs,expoP,method="spearman")
```

```
expoAFC<-PBDEsAFC*tpshebdo
expoAFC
cor.test(PBDEs,expoAFC,method="spearman")
```

```
expoAFCc<-PBDEs2AFC*tpshebdo
expoAFCc
cor.test(PBDEs,expoAFCc,method="spearman")
```

```
lmexpo<-lm(PBDEs~expoLP+expoP)
summary(lmexpo)
```

```
lmexpo2<-lm(PBDEs~expoLA+expoAFC+expoLP+expoP)
summary(lmexpo2)
```

```
expoLAb<-BDE209LA*tpshebdo
expoLAb
cor.test(BDE209,expoLAb,method="spearman")
plot(PBDEs,expoLAb)
```

```
expoLAc<-BDE209LA*tpshebdo*tpsbur
expoLAc
cor.test(BDE209,expoLAc,method="spearman")t
```

```
expoLPb<-BDE209LP*tpshebdo
expoLPb
cor.test(BDE209,expoLPb,method="spearman")
```

```

expoPb<-BDE209P*tpshebdo
expoPb
cor.test(BDE209,expoPb,method="spearman")

expoAFC<-PBDEsAFC*tpshebdo
expoAFC
cor.test(PBDEs,expoAFC,method="spearman")
plot(PBDEs,expoAFC)

lmexpo<-lm(BDE209~expoLPb+expoPb)
summary(lmexpo)

cor.test(PBDEs2AFC,surface,method="spearman")
cor.test(PBDEs2P,surface,method="spearman")
cor.test(PBDEsAFC,surface,method="spearman")
cor.test(PBDEsP,surface,method="spearman")

cor.test(PBDEsLA,surface,method="spearman")
cor.test(PBDEsLP,surface,method="spearman")

cor.test(BDE209,BDE209LP, method="spearman")
cor.test(BDE209,BDE209LA, method="spearman")
cor.test(BDE206,BDE209LP, method="spearman")
cor.test(BDE206,BDE209LA, method="spearman")
# aucun des supports n'est corrélé avec les concentrations sanguines pour lourds

aovap<-aov(PBDEs~autrpiec)
summary(aovap)
boxplot(PBDEs~autrpiec,ylab="PBDEs",xlab="autre piece: 1 = autre bureau, 2 = cafe, 3 = salle de reunion,
4 = autre, 5 = toutes")
wilcox.test(PBDEs(autrpiec==2),PBDEs(autrpiec==3))
wilcox.test(PBDEs(autrpiec==1),PBDEs(autrpiec==3))
wilcox.test(PBDEs(autrpiec==2),PBDEs(autrpiec==4))
wilcox.test(PBDEs(autrpiec==3),PBDEs(autrpiec==4))
boxplot(PBDEs,autrpiec)

# Corrélation entre les BDE air/poussières
d3 <- subset(d, select =
c(BDE209LP,PBDEsLP,PBDEs2LP,BDE209LA,PBDEsLA,PBDEs2LA,BDE209P,PBDEsP,PBDEs2P,BDE209
AFC,PBDEsAFC,PBDEs2AFC))
d3
library(ltm)
rcor.test(d3,method="spearman", p.adjust=TRUE)
res.lm.LP<-lm(BDE209LP~PBDEsLP, data=d(-13,))
summary(res.lm.LP) # la pente est de 0.43
plot(PBDEsLP(-13), BDE209LP(-13))
abline(coef(res.lm.LP), col=2)
mean(BDE209LP/PBDEsLP)
res.lm.P<-lm(BDE209P~PBDEsP, data=d(-c(4,20),))
summary(res.lm.P) # la pente est de 0.16, le R² est faible
plot(PBDEsP, BDE209P)# ça c'est étonnant comme graphe...
plot(PBDEsP(-c(4,20)), BDE209P(-c(4,20)))
abline(coef(res.lm.P), col=2)
mean(BDE209P/PBDEsP)
aov13<-aov(PBDEsLA~etage)
anova(aov13)
# pas de liens entre l'etage et les PBDE armoire

aov14<-aov(PBDEsAFC~etage)
anova(aov14)
# pas de liens entre l'etage et les PBDE armoire

aov15<-aov(PBDEsLP~etage)
anova(aov15)
# liens entre l'etage et les PBDE armoire

```

```

aov16<-aov(PBDEsP~etage)
anova(aov16)
# pas de liens entre l'etage et les PBDE armoire

boxplot(PBDEsLP~etage,ylab="PBDEs dans les poussières sur plaquette",xlab="étage")

wilcox.test(PBDEsP(etage==1),PBDEsP(etage==4))
wilcox.test(PBDEsP(etage==1),PBDEsP(etage==3))
wilcox.test(PBDEsP(etage==3),PBDEsP(etage==4))
# Pas de différences significatives entre les etages

lmZ<-lm(PBDEsLA~apporair+Tmoy+cta)
summary.lm(lmZ)
summary.aov(lmZ)

lm15<-lm(PBDEsLA~Tmoy)
summary(lm15)
#lien significatif avec la T° mais le R² est très faible
par(mfrow=c(1,1))
plot(Tmoy, PBDEsLA)
abline(reg=coef(lm15), col=2)
cor.test(Tmoy,PBDEsLA,method="spearman")

lm16<-lm(PBDEs~Tmoy)
summary(lm16)

lm17<-lm(Tmoy~apporair)
summary(lm17)
cor.test(Tmoy,apporair,method="spearman")

aov18<-aov(Tmoy~ouvhebd)
anova(aov18)
# pas de lien T° ouverture de fenêtre

aov19<-aov(PBDEsLA~cta+Tmoy+apporair+ouvhebd+porte)
anova(aov19)
# pas de lien PBDE sur armoire et ouverture de fenêtre

aov20<-aov(PBDEsAFC~ouvhebd)
anova(aov20)
# pas de lien PBDE sur armoire et ouverture de fenêtre (p=0.06)

aov21<-aov(PBDEsP~ouvhebd)
anova(aov21)
# pas de lien PBDE sur armoire et ouverture de fenêtre

aov22<-aov(PBDEsLA~facade)
anova(aov22)

aov24<-aov(Tmoy~cta)
anova(aov24)
# Tmoy et cta indépendantes

aov25<-aov(PBDEsLA~cta+Tmoy)
anova(aov25)
#PBDE sur armoire, liés significativement avec Tmoy et cta

aov26<-aov(PBDEsLP~cta+Tmoy)
anova(aov26)
#non visible sur plaques

aov27<-aov(PBDEsP~cta+Tmoy)
anova(aov27)
boxplot(PBDEsP~cta,ylab="PBDEs",xlab="CTA")
shapiro.test(PBDEsP(which(cta==1)))

```

```

shapiro.test(PBDEsP(which(cta==2)))
wilcox.test(PBDEsP~cta)

leveneTest(PBDEs~cta, data=d)
leveneTest(PBDEsP~cta, data=d)
leveneTest(PBDEsLP~cta, data=d)
leveneTest(PBDEsLA~cta, data=d)
leveneTest(PBDEsAFC~cta, data=d)

#impact du cta visible sur passif
PCA(d,(c(48, 49, 67, 70, 73, 76)), quanti.sup=1:2, scale=TRUE)
PCA(d,(c(48, 49, 67, 70, 73, 76)), quanti.sup=1:2, scale=TRUE, axes=c(3,4))

qqnorm(surface)
qqline(surface,col=2)
shapiro.test(surface) #non normal mais pas d'outlier.
cor.test(PBDEsLA,surface)
cor.test(PBDEsP,surface)
cor.test(PBDEsAFC,surface)
# pas de lien avec la surface

# Tests de corrélation univariés, exposition professionnelle - Spearman
d5 <-subset(d,select = c(sexe, age, tpsbur, tpshebd, surface, PBDEs))
d5
library(ltm)
rcor.test(d5,(2:6),method="spearman")

expobur<- c(pc+ecrans+imprim1)
expobur
cor.test(PBDEsLA,expobur, method="spearman")
lmbur<-lm(PBDEsLA~pc+ecrans+imprim1)
summary(lmbur)
# à ordinateurs et ecrans constants, le nombre d'imprimante aurait un impact, mais attention, peu de
bureau avec imprimante

expobur2<- c(pc+ecrans+imprim1+chaises+meubles)
expobur2
cor.test(PBDEsLA,expobur2, method="spearman")
lmbur2<-lm(PBDEsLA~pc+ecrans+chaises+meubles+imprim1)
summary(lmbur2)
aovbur2<-aov(PBDEsLA~pc+ecrans+chaises+meubles+imprim1)
summary(aovbur2)
lmbur3<-lm(PBDEsLA~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)
summary(lmbur3)
# à tout autre facteur constant, impact de la présence d'imprimantes et de l'étage

lmbur4<-lm(PBDEsLP~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)
summary(lmbur4)
drop1(lmbur4,~,test="F")

lmbur5<-lm(PBDEsLA~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)
summary(lmbur5)
drop1(lmbur5,~,test="F")

lmbur6<-lm(PBDEsP~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)
summary(lmbur6)
drop1(lmbur6,~,test="F")

lmbur7<-lm(PBDEsAFC~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)
summary(lmbur7)
drop1(lmbur7,~,test="F")

lmbur8<-lm(PBDEsLP~pc+ecrans+imprim1+chaises+meubles)
summary(lmbur8)

lmbur9<-lm(PBDEsLA~pc+ecrans+imprim1+chaises+meubles)
summary(lmbur9)

```

```
drop1(lmbur9,~,test="F")
```

```
lmbur9<-lm(PBDEs~pc+ecrans+imprim1+chaises+meubles)  
summary(lmbur9)  
drop1(lmbur9,~,test="F")
```

```
lmbur10<-lm(PBDEsP~pc+ecrans+imprim1+chaises+meubles)  
summary(lmbur10)  
drop1(lmbur10,~,test="F")
```

```
lmbur11<-lm(PBDEsAFC~pc+ecrans+imprim1++chaises+meubles)  
summary(lmbur11)  
drop1(lmbur11,~,test="F")
```

```
aovbur4<-aov(PBDEsLP~pc+ecrans+imprim1+meubles+porte+travaux+ouvhebd+autrpiec+etage)  
anova(aovbur4)
```

# aucun lien entre les concentration de poussières déposées sur les plaques et les caractéristiques des bureaux

```
# ALIMENTATION:
```

```
# Boxplot pour l'alimentation
```

```
boxplot(PBDEs~poisson,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de poisson : 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
# impact, tester la différence des variances?
```

```
boxplot(PBDEs~poisgras,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de poissons gras : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
# 2 plus élevé, différence significative?
```

```
boxplot(PBDEs~crustace,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de crustacés : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
# tendance à l'augmentation avec la consommation, faible
```

```
boxplot(PBDEs~viande,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de viande : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
boxplot(PBDEs~lait,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de lait : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
boxplot(PBDEs~beurre,ylab="PBDEs",xlab="Consommation de beurre : 0 = jamais, 1 = moins de 4 fois par mois, 2 = Moins de 4 fois par semaine, 3 = 4 fois par semaine et plus")
```

```
# pas de différence
```

```
# Comparaisons multiples
```

```
aov5<-aov(PBDEs~poisgras)
```

```
summary.lm(aov5)
```

```
summary(aov5)
```

```
aov6<-aov(PBDEs~poisson)
```

```
summary(aov6)
```

```
# avec interaction
```

```
aov7<-aov(PBDEs~poisgras*poisson)
```

```
summary.lm(aov7)
```

```
anova(aov7)aov8<-aov(PBDEs~poisgras+poisson)
```

```
anova(aov8)
```

```
#lm8<-lm(PBDEs~poisgras+poisson)
```

```
#summary(lm8)
```

```
# sans interaction
```

```
lm9<-lm(PBDEs~poisgras+poisson+crustace+viande+lait+beurre)
```

```
contrasts=list(poisgras="contr.sum",poisson="contr.sum",crustace="contr.sum",viande="contr.sum",lait="contr.sum",beurre="contr.sum")
```

```
summary(lm9)
```

```
summary.lm(lm9)
```

```
drop1(lm9,~,test="F")
```

```
aov9<-aov(PBDEs~poisgras+poisson+crustace+viande+lait+beurre)
```

```
anova(aov9)
```

```

# avec interactions
aov10<-
lm(PBDEs~poisgras+poisson+crustace+viande+lait+beurre+poisgras:poisson+poisson:crustace+poisson:vian
de)
summary(aov10)

# Lien consommation de poisson et de poissons gras
table(poisson, poisgras)
chisq.test(table(poisson,poisgras))
fisher.test(table(poisson,poisgras))
#pas de relation significative entre la consommation de poisson gras et de poisson

# Lien consommation de poisson et viande
table(poisson,viande)
chisq.test(table(poisson,viande))
fisher.test(table(poisson,viande))
#pas de relation significative entre la consommation de viande et de poisson

# avec interaction
aov10<-aov(PBDEs~lait)
anova(aov10)

# Conclusion générale des tests : impact de la quantité de poissons gras consommé

# ROLE DES TRANSPORTS

hist(duree, main ="Répartition des durées moyennes de trajet")

aov29<-aov(PBDEs~transport)
anova(aov29)
aov30<-aov(PBDEs~transport2)
anova(aov30)
aov31<-aov(PBDEs~transport+transport2)
anova(aov31)
aov39<-aov(PBDEs~transport+transport2+duree)
anova(aov39)
aov32<-aov(BDE1~transport+transport2)
anova(aov32)
aov40<-aov(BDE1~transport+transport2+duree)
anova(aov40)
aov33<-aov(BDE209~transport+transport2)
anova(aov33)
aov34<-aov(BDE153~transport+transport2)
anova(aov34)
aov35<-aov(BDE47~transport+transport2)
anova(aov35)
aov36<-aov(BDE99~transport+transport2)
anova(aov36)
aov37<-aov(BDE100~transport+transport2)
anova(aov37)
aov38<-aov(BDE206~transport+transport2)
anova(aov38)

boxplot(BDE153~transport,ylab="BDE153",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(BDE153~transport2,ylab="BDE153",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied ,2 = voiture, 3 =
transport en commun")

boxplot(BDE206~transport,ylab="BDE206",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(BDE206~transport2,ylab="BDE206",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied ,2 = voiture, 3 =
transport en commun")

transport <- as.numeric(levels(transport))(transport)
transport2 <- as.numeric(levels(transport2))(transport2)

```

```

dureevoit<-duree
dureevoit(which(transport!=2))=0
dureevoit
expovoit<-dureevoit*3
expovoit

dureebus<-duree
dureebus(which(transport!=3))=0
dureebus
expobus<-dureebus*2
expobus

lm32<-lm(PBDEs~dureevoit+dureebus)
summary(lm32)

lm62<-lm(PBDEs~expovoit+expobus)
summary(lm62)

lm63<-lm(BDE1~expovoit+expobus)
summary(lm63)

lm33<-lm(PBDEs~poisgras+dureevoit+dureebus)
summary(lm33)

cor.test(PBDEs,agevoit)
cor.test(PBDEs,agevoit*duree)

expotransp2 <- c(transport*duree)
expotransp2
plot(PBDEs,expotransp2)
cor.test(PBDEs,expotransp2,method="spearman")
cor.test(PBDEs,expotransp2)

transport <-as.factor(transport)
transport2 <-as.factor(transport2)
boxplot(PBDEs~transport,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(PBDEs~transport2,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")

# Corrélacion transports
d8 <- subset(d, select = c(transport, transport2, duree))
d8
library(ltm)
rcor.test(d8,method="spearman")
rcor.test(d8)

boxplot(PBDEs~transport,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(PBDEs~transport2,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(PBDEs~transport,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
boxplot(PBDEs~transport2,ylab="PBDEs",xlab="Mode de transport : 1 = marche à pied , 2 = voiture, 3 =
transport en commun")
plot(PBDEs,duree)
cor.test(PBDEs,duree, method="spearman")

lm3<-lm(PBDEs~agevoit+duree)
summary(lm3)

describe(transport)

# HABITATION

hist(hebordi, main="Temps hebdomadaire passé devant l'ordinateur")

```

```

lmhab<-lm(PBDEs~ordi+tele+imprim+video+ouvfehab)
summary(lmhab)

aovhab<-aov(PBDEs~moquette+textiles)
summary(aovhab)

aovhab4<-aov(PBDEs~moquette+textiles+ouvfehab)
summary(aovhab4)

cor.test(PBDEs,ouvfehab,method="spearman")

aovhab2<-aov(PBDEs~moquette)
summary(aovhab2)

aovhab3<-aov(PBDEs~textiles)
summary(aovhab3)

expordi<-ordi*hebordi
expordi
cor.test(PBDEs,expordi)
cor.test(BDE209,expordi)

expordi2<-((imprim+ordi)*hebordi)
expordi2
cor.test(PBDEs,expordi2)
cor.test(BDE209,expordi2)

exptv<-tele*hebtv
exptv
cor.test(PBDEs,exptv)
cor.test(BDE209,exptv)

exporditv<-ordi*hebordi+tele*hebtv
exporditv
cor.test(PBDEs,exporditv)
cor.test(BDE209,exporditv)

exptv2<-((video+tele)*hebtv)
exptv2
cor.test(PBDEs,exptv2)
cor.test(BDE209,exptv2)

exporditv2<-((ordi*hebordi+tele*hebtv)*ouvfehab)
exporditv2
cor.test(PBDEs,exporditv2,method="spearman")
cor.test(BDE209,exporditv2)

exporditv3<-((ordi+imprim)*hebordi+(video+tele)*hebtv)*ouvfehab
exporditv3
cor.test(PBDEs,exporditv3)
cor.test(BDE209,exporditv3)

boxplot(PBDEs~environ,ylab="PBDEs",xlab="Environnement de vie : 1 = rural, 2 = semi-urbain, 3 =
urbain")
boxplot(PBDEs~moquette,ylab="PBDEs",xlab="Moquette dans l'habitation : 0 = non, 1 = oui")
boxplot(PBDEs~textiles,ylab="PBDEs",xlab="Textiles muraux : 0 = non, 1 = oui")
boxplot(PBDEs~ouvfehab,ylab="PBDEs",xlab="OUverture hebdomadaire des fenêtre de l'habitation")

wilcox.test(BDE1(envir==1),BDE1(envir==2))
wilcox.test(BDE1(envir==1),BDE1(envir==3))
wilcox.test(BDE1(envir==3),BDE1(envir==2))
# Pas de différences significatives entre les environnements

wilcox.test(BDE153(envir==1),BDE153(envir==2))
wilcox.test(BDE153(envir==1),BDE153(envir==3))
wilcox.test(BDE153(envir==3),BDE153(envir==2))
aovenv<-aov(BDE153~environ)

```



```
summary(aovenv)  
anova(aovenv)
```

```
wilcox.test(BDE47(environ==1),BDE47(environ==2))  
wilcox.test(BDE47(environ==1),BDE47(environ==3))  
wilcox.test(BDE47(environ==3),BDE47(environ==2))  
wilcox.test(PBDEs(environ==1),PBDEs(environ==2))  
wilcox.test(PBDEs(environ==1),PBDEs(environ==3))  
wilcox.test(PBDEs(environ==3),PBDEs(environ==2))
```