

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE**Laboratoire Chimie Environnement – LCE FRE CNRS 3416****Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique****ECOLE DOCTORALE****Sciences de l'Environnement****Spécialité Chimie de l'Environnement****THESE de DOCTORAT****présentée par****Aude Vesin****en vue de l'obtention du diplôme de docteur**

Suivi temporel des niveaux de concentration en atmosphère intérieure lors de l'application d'insecticides ménagers

JURY

Alain Walcarius	Directeur de Recherche CNRS Université de Lorraine	Rapporteur
Abdel-Wahid Mellouki	Directeur de Recherche CNRS CNRS Orléans	Rapporteur
Sylvia Pietri	Directeur de Recherche CNRS Aix-Marseille Université	Examineur
Olivier Ramalho	Ingénieur de recherche CSTB Marne-La-Vallée	Examineur
Pierre Deroubaix	Ingénieur ADEME Valbonne	Examineur
Henri Wortham	Professeur des Universités Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Etienne Quivet	Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Laboratoire Chimie Environnement – LCE FRE CNRS 3416

Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique

ECOLE DOCTORALE

Sciences de l'Environnement

Spécialité Chimie de l'Environnement

THESE de DOCTORAT

présentée par

Aude Vesin

en vue de l'obtention du diplôme de docteur

**Suivi temporel des niveaux de concentration
en atmosphère intérieure lors de
l'application d'insecticides ménagers**

JURY

Alain Walcarius	Directeur de Recherche CNRS Université de Lorraine	Rapporteur
Abdel-Wahid Mellouki	Directeur de Recherche CNRS CNRS Orléans	Rapporteur
Sylvia Pietri	Directeur de Recherche CNRS Aix-Marseille Université	Examineur
Olivier Ramalho	Ingénieur de recherche CSTB Marne-La-Vallée	Examineur
Pierre Deroubaix	Ingénieur ADEME Valbonne	Examineur
Henri Wortham	Professeur des Universités Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Etienne Quivet	Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse

Financements

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a bénéficié d'une subvention de l'Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES) (Projet EST-2008/1/37) pour le suivi en ligne des concentrations d'exposition aux pesticides suite à l'application de diffuseurs électriques à l'aide du HS-PTR-MS.

Aude Vesin a par ailleurs bénéficié d'une allocation de recherche de novembre 2009 à mars 2013, co-financée par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Sommaire

Table des figures	4
Table des tableaux.....	6
Glossaire	8
Introduction.....	11
A. Contexte scientifique	15
A.1. Contexte et pertinence de l'étude.....	15
A.1.1. Qualité de l'air dans les logements	15
A.1.1.1. <i>Les sources de la pollution de l'air intérieur</i>	17
A.1.1.2. <i>Les niveaux de concentration des polluants à l'intérieur des logements</i>	26
A.1.1.3. <i>Ventilation dans les logements et phénomènes d'élimination</i>	30
A.1.2. Les pesticides à usage domestique.....	33
A.1.2.1. <i>Les substances actives utilisées pour des usages domestiques</i>	34
A.1.2.2. <i>Exposition de la population aux pesticides</i>	38
A.1.2.3. <i>Usages en atmosphère intérieure</i>	46
A.1.3. Réglementation	48
A.2. Etat de l'art de la mesure des substances pesticides en air intérieur.....	50
A.3. Objectifs de l'étude	59
B. Matériels et méthodes	63
B.1. Choix des biocides	63
B.1.1. Choix des substances actives	63
B.1.1.1. <i>Critères de sélection et liste des espèces insecticides étudiées</i>	63
B.1.1.2. <i>Partition gaz-particules des pesticides étudiés</i>	66
B.1.2. Choix des formulations commerciales : sprays aérosol et diffuseurs électriques	69
B.1.2.1. <i>Diffuseurs électriques</i>	70
B.1.2.2. <i>Bombes aérosols - sprays</i>	71
B.2. Description de l'appareillage pour le prélèvement et l'analyse en ligne.....	73
B.2.1. High Sensitivity-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry	74
B.2.2. High Resolution-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer.....	77
B.2.3. Scanning Mobility Particle Sizer	81
B.2.4. Optical Particle Counter.....	82
B.3. Analyse des prélèvements off-line.....	83
B.3.1. Analyse des formulations commerciales	83
B.3.1.1. <i>Diffuseurs électriques</i>	83
B.3.1.2. <i>Bombes aérosols</i>	84
B.3.2. Analyse des filtres.....	85
B.3.2.1. <i>Extraction des filtres</i>	85
B.3.2.2. <i>Analyse des filtres</i>	86
B.4. Campagne de mesures au CSTB.....	89
B.4.1. Conditions expérimentales de ventilation.....	91
B.4.2. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des diffuseurs électriques	92
B.4.3. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des sprays aérosols ...	93
C. Développement analytique.....	97

C.1.	Utilisation d'un HS-PTR-MS pour la mesure en ligne des pesticides en phase gazeuse	98
C.1.1.	Principe général.....	98
C.1.2.	Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments (Vesin <i>et al.</i> , 2012).....	98
C.2.	Synthèse des capacités du HS-PTR-MS à mesurer des pyréthriinoïdes en phase gazeuse	114
C.2.1.	Génération contrôlée du flux gazeux de pesticide	114
C.2.2.	Contraintes thermodynamiques et cinétiques.....	116
C.2.3.	Facteurs de sensibilité expérimentaux.....	117
C.2.4.	Conclusions et perspectives d'utilisation	119
C.3.	Objectifs de la mesure des pesticides par l'HR-ToF-AMS et travaux préliminaires.....	120
C.3.1.	Objectifs de la mesure HR-ToF-AMS	120
C.3.2.	Mesure des aérosols de pesticides générés en laboratoire.....	120
C.4.	Nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS.....	124
C.4.1.	Quantification des pesticides seuls.....	124
C.4.1.1.	<i>Principe général</i>	124
C.4.1.2.	<i>Etat de l'art – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques</i>	125
C.4.1.3.	<i>Stratégie générale de quantification des pesticides seuls</i>	126
C.4.2.	Modification des tables de fragmentation	128
C.4.2.1.	<i>Choix de l'ion de référence, enjeux</i>	128
C.4.2.2.	<i>Validité de l'ion de référence</i>	128
C.4.2.3.	<i>Nouvelles tables de fragmentation</i>	130
C.5.	Intercomparaison des résultats HR-ToF-AMS avec une technique classique	135
C.5.1.	Principe général de l'intercomparaison.....	135
C.5.2.	Dispositif expérimental d'intercomparaison	136
C.5.3.	Résultats de l'intercomparaison	138
D.	Applications aux pesticides en air intérieur	145
D.1.	Diffuseurs électriques.....	145
D.1.1.	Profils temporels d'évolution de la substance active	146
D.1.1.1.	<i>Indoor transfluthrin concentration levels during and after the application of electric vaporizers using a proton transfer reaction-mass spectrometer (Vesin et al., 2013)</i>	146
D.1.1.2.	<i>Résultats prallethrine</i>	153
D.1.1.3.	<i>Synthèse et discussion</i>	157
D.1.2.	Additifs présents dans les formulations commerciales des diffuseurs électriques contenant de la transfluthrine.....	158
D.1.2.1.	<i>Analyse HS-PTR-MS pendant l'émission</i>	159
D.1.2.2.	<i>Analyse séparative des vapeurs émises par les recharges solide et liquide</i>	161
D.1.2.3.	<i>Suivi des profils temporels</i>	164
D.2.	Bombes aérosols.....	167
D.2.1.	Mesure des différentes fractions du compartiment air	168
D.2.1.1.	<i>Distributions granulométriques des particules</i>	168
D.2.1.2.	<i>Etude de la phase gazeuse</i>	181
D.2.2.	Profils cinétiques de concentration des particules.....	184
D.2.2.1.	<i>Mécanismes d'élimination des particules</i>	184
D.2.2.2.	<i>Mesures HR-ToF-AMS et SMPS</i>	187

D.2.3.	Profils de concentration des particules	193
D.2.3.1.	<i>Fraction organique totale</i>	193
D.2.3.2.	<i>Substances actives et synergisantes</i>	195
E.	Première exploitation « environnement – santé » des données.	203
E.1.	Diffuseurs électriques	203
E.1.1.	Transfluthrin indoor air concentration and inhalation exposure during the application of electric vaporizers	204
E.1.2.	Synthèse des résultats	237
E.2.	Sprays aérosol	238
	Perspectives et Conclusions	245
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	251
	ANNEXES.....	279
	Annexe 1	281
	Annexe 2	282
	Annexe 3	286

Table des figures

Figure 1 : Répartition du temps moyen passé dans les différents environnements (d'après Schweizer et al., 2007).....	16
Figure 2: Sources et type de polluants présents en air intérieur (Source : www.ademe.fr)	18
Figure 3 : Classification des polluants organiques de l'air intérieur (d'après Bildeman, 1988 ; OMS, 1989)	19
Figure 4 : Représentation schématique de la dynamique des COSV à l'intérieur : partition du COSV entre la phase gazeuse et les différents compartiments intérieurs (particules en suspension, poussières, surfaces intérieures, surfaces « humaines ») et différentes voies d'exposition (d'après Weschler et Nazaroff, 2008)	21
Figure 5 : Distribution granulométrique des sources de particules présentes dans l'air intérieur (d'après Morawska et Salthammer, 2003)	23
Figure 6 : Taux de déposition des particules dans le système respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique des particules (d'après la note d'information de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (CAEP-SG/ 20082-IP/05)).....	24
Figure 7 : Formation des particules selon les modes de nucléation, condensation et coagulation (Delmas et al., 2005).	25
Figure 8 : Usages non agricoles des pesticides en Poitou-Charentes en 2005 (d'après FREDON/GRAP Poitou-Charentes)	33
Figure 9 : Structure générale des carbamates	36
Figure 10 : Structure générale des pyréthrinoïdes de type I et II	37
Figure 11 : Pesticides et directives européennes associées (ORP, 2009).....	48
Figure 12 : Structure des pyréthrinoïdes étudiées.....	65
Figure 13 : Distribution des COSV subissant une partition entre les différents compartiments des environnements intérieurs.....	67
Figure 14 : Visuels des recharges étudiées	71
Figure 15: Principe de fonctionnement du HS-PTR-MS.....	75
Figure 16 : Schéma du HR-ToF-AMS (DeCarlo et al., 2006).....	78
Figure 17 : Efficacité de transmission théorique et expérimentale des lentilles aérodynamiques en fonction de la taille des particules (Jayne et al., 2000)	80
Figure 18 : Schéma d'un SMPS (Ecomesure)	81
Figure 19 : Schéma du principe de fonctionnement de l'OPC (source : www.machinerylubrication.com)	83
Figure 20 : Paramètres analytiques de l'analyse des pyréthrinoïdes en GC-FID (Phase 1 : injection ; Phase 2 : évaporation du solvant ; Phase 3 : transfert des analytes de l'injecteur PTV en tête de colonne ; Phase 4 : séparation des analytes et nettoyage de l'injecteur).....	87
Figure 21 : Maison MARIA du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) .	89
Figure 22 : Schéma de la chambre de MARIA (a : 2,53 m ; b : 2,50 m ; c : 5,15 m ; ① : entrée d'air par l'aération; ② : système d'extraction mécanique situé au bas de la porte et ligne de prélèvement; ③ : branchement des diffuseurs électriques)	90
Figure 23 : Dispositif analytique déployé lors de la campagne de mesure à la maison MARIA ① : HS-PTR-MS ; ② : SMPS ; ③: HR-ToF-AMS ; ④ : ligne prélèvement.....	90
Figure 24 : Evolution des quantités cumulées de pesticides volatilisés pour la transfluthrine (a), pralléthrine (b), empenthrine (c) et tétraméthrine (d) (les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur les 4 pesées (verticalement) et à $\pm 0,5$ h incertitude maximale estimée sur le temps (horizontalement)).....	115

Figure 25 : Comparaison des spectres de masse obtenus par ionisation par impact électronique (IE) 70eV (a.) et obtenus lors de l'analyse par l'HR-ToF-AMS (b.) pour la perméthrine, la cyperméthrine, la tétraméthrine et le PBO	124
Figure 26 : Schéma du montage de génération et de prélèvement du système d'intercomparaison.....	136
Figure 27 : Diamètre aérodynamique des particules de la fraction organique générées par le nébuliseur	137
Figure 28 : Intercomparaison entre les concentrations de la fraction organique totale mesurée par l'HR-ToF-AMS et la mesure sur filtre	139
Figure 29 : Résultats de l'intercomparaison entre les mesures sur filtre et HR-ToF-AMS.....	140
Figure 30 : Evolution temporelle de la concentration de pralléthrine en phase gazeuse pendant et après l'application de la recharge liquide (expérience D : pralléthrine, recharge liquide, TRA = 0,35 h ⁻¹).....	153
Figure 31 : Distributions à l'équilibre entre la phase gazeuse et les surfaces intérieures (incluant les particules en suspension) en fonction de log (K _{oa}) (d'après Weschler et Nazaroff, 2008).....	156
Figure 32 : Spectre de masse HS-PTR-MS correspondant à l'émission des vapeurs de :	159
Figure 33 : Chromatogrammes en TIC (Total Ion Current) de l'émission des vapeurs des recharges solide (a) et liquide (b) de transfluthrine	164
Figure 34 : Evolution temporelle des ions m/z (81+137) et de la somme des ions caractéristiques de la transfluthrine pendant l'expérience C	165
Figure 35 : Profils temporels des ions m/z (81+137) correspondant aux monoterpènes et m/z 31, correspondant potentiellement au formaldéhyde pendant l'expérience C.....	166
Figure 36 : Comparaison des gammes de taille de particules mesurées à l'aide du SMPS et de l'HR-ToF-AMS.....	169
Figure 37 : Evolution de la concentration mesurée par l'OPC pour chaque taille de particules en fonction du temps pour les sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)	171
Figure 38 : Evolution de la proportion en masse de chaque classe de taille d'aérosols au regard de la concentration massique totale épandue en fonction du temps, pour les sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)	173
Figure 39 : Evolution temporelle de la concentration massique totale mesurée par l'OPC sur la gamme de diamètre 0,3-20 µm pendant l'épandage des sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.).....	175
Figure 40 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Cobra (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)	178
Figure 41 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Casino (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)	179
Figure 42 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Caussade (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)	180
Figure 43 : Chromatogrammes en TIC (Total Ion Current) correspondant à l'analyse de l'espace de tête des sprays commerciaux Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)	183
Figure 44 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Cobra.....	188
Figure 45 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Casino	189
Figure 46 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Caussade	190

Figure 47 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Cobra mesurées par HR-ToF-AMS.....	196
Figure 48 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Casino mesurées par HR-ToF-AMS.....	197
Figure 49 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Caussade mesurées par HR-ToF-AMS.....	198
Figure 50 : Profils temporels de concentration des substances actives déterminées expérimentalement et à l'aide du logiciel ConsExpo pour le spray Cobra (a), Casino (b) et Caussade (c)	239

Table des tableaux

Tableau 1 : Etudes de cohortes pour l'évaluation des niveaux d'imprégnation de la population générale aux substances pesticides (Etats-Unis).....	40
Tableau 2 : Etudes françaises portant sur le mesurage des pesticides en air intérieur..	51
Tableau 3 : Caractéristiques des prélèvements de pesticides en air intérieur.....	54
Tableau 4 : Principales caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des pyréthrinoïdes sélectionnées classées par volatilité décroissante	65
Tableau 5 : Caractéristiques des composés standards utilisés pour les tests en laboratoire.....	66
Tableau 6 : Caractéristiques des recharges étudiées pour les diffuseurs électriques	70
Tableau 7 : Concentrations maximales atteignables en phase gazeuse à 20°C et 1 atm pour les pyréthrinoïdes étudiés et le PBO.....	72
Tableau 8 : Caractéristiques des sprays étudiés	72
Tableau 9 : Liste des ions sélectionnés pour le mode SIM.....	89
Tableau 10 : Conditions de température et d'humidité relative pendant les expériences dans la maison MARIA.....	91
Tableau 11 : Conditions expérimentales des différentes applications de diffuseurs électriques	93
Tableau 12 : Propriétés thermodynamiques et cinétiques et facteurs de sensibilité des molécules étudiées.....	119
Tableau 13 : Choix des ions de référence pour les différentes molécules étudiées	128
Tableau 14 : Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce perméthrine – facteur de fragmentation.....	131
Tableau 15: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce cyperméthrine – facteur de fragmentation	132
Tableau 16: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce tétraméthrine – facteur de fragmentation	133
Tableau 17: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce PBO – facteur de fragmentation	134
Tableau 18 : Coefficients directeurs de l'intercomparaison entre les mesures sur filtres et HR-ToF-AMS et facteurs correctifs de l'intercomparaison.....	142
Tableau 19 : Paramètres expérimentaux calculés à partir de la régression mathématique des données de concentration pour l'expérience D.....	154
Tableau 20 : Résultat du bilan de matière réalisé sur l'expérience D.....	154
Tableau 21 : Données initiales pour le modèle sur l'équilibre de distribution des COSV dans les environnements intérieurs.....	155
Tableau 22 : Répartition des pesticides entre les fractions gazeuses, particulaires et les surfaces intérieures dans les conditions expérimentales de la maison MARIA.....	157

Tableau 23 : Constantes d'élimination des aérosols mesurés par le SMPS et de la fraction organique mesurée par l'HR-ToF-AMS pour la seconde phase de l'élimination	192
Tableau 24 : Pics de concentration des aérosols mesurés par le SMPS et de la fraction organique mesurée par l'HR-ToF-AMS pour la seconde phase de l'élimination.....	194
Tableau 25 : Constantes cinétiques d'élimination de la fraction organique et des substances actives et synergisantes	198
Tableau 26 : Pics de concentration de la fraction organique et des différentes substances actives et synergisantes	199
Tableau 27 : Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de cyperméthrine épanchées par le spray Cobra	240
Tableau 28 : Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de cyperméthrine et de tétraméthrine épanchées par le spray Casino.....	241
Tableau 29 : Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de tétraméthrine, de perméthrine et de PBO épanchées par le spray Caussade	241

Glossaire

2,4-D	acide 2,4-dichlorophénoxyacétique
ANSES	Agence nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail
AOS	Aérosols Organiques Secondaires
AP	Affinité Protonique
ASHRAE	<i>American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers</i>
BDE-99	Ether pentabromodiphényle
BDE-209	Ether décabromodiphényle
BFSP	<i>Brute Force Single Particle</i> (mode de mesure HR-ToF-AMS)
BHT	HydroxyToluène Butylé
CCCEH	<i>Columbia Center for Children's Environmental Health</i>
CNAM-IHIE	Conservatoire National des Arts et Métiers - Institut d'hygiène industrielle et de l'environnement
COSV	Composés Organiques Semi Volatils
COTV	Composés Organiques Très Volatils
COV	Composés Organiques Volatils
CPC	<i>Condensation Particle Counter</i>
CPES	<i>Children's Pesticide Exposure Study</i>
cps	Coups par seconde (intensité du signal HS-PTR-MS)
CSTB	Centre Scientifique et Technique du Bâtiment
CTEPP	<i>Children's Total Exposure to Persistent Pesticides and Other Persistent Organic Pollutants</i>
DDE	DichloroDiphényldichloroÉthylène
DDT	DichloroDiphénylTrichloroéthane
DJA	Dose Journalière Admissible
DMA	<i>long-Differential Mobility Analyser</i>
EHESP	Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique
ELFE	Étude Longitudinale Française depuis l'Enfance
ESCALE	Étude épidémiologique Sur les Cancers et les Leucémies de l'Enfant
ETS	<i>Environmental Tobacco Smoke</i>
EXPOPE	Évaluation de l'exposition de la population aux pesticides dans l'environnement
FF	Facteur de Fragmentation
GC-ECD	<i>Gas Chromatography – Electron Capture Detection</i>
GC-FID	<i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detection</i>
GC-FPD	<i>Gas Chromatography – Flame Photometric Detection</i>
GC-MS	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>
GC-MS/MS	<i>Gas Chromatography – tandem Mass Spectrometry</i>
GC-NPD	<i>Gas Chromatography – Nitrogen-Phosphorus Detection</i>
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HPLC-UV	<i>High-Performance Liquid Chromatography - UV detection</i>
HR-ToF-AMS	<i>High Resolution Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer</i>
HS-PTR-MS	<i>High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer</i>
IARC	<i>International Agency for Research on Cancer</i>
IE	Efficacité d'ionisation Impact électronique

INSEE	Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques
ISO	<i>International Standard Organisation</i>
K_{aw}	Coefficient de partage air-eau
K_{oa}	Coefficient de partage octanol-air
K_{ow}	Coefficient de partage octanol-eau
LERES	Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé
MARIA	Maison Automatisée pour des Recherches Innovantes sur l'Air
MEDDE	Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie
MID	<i>Multiple Ion Detection</i> (mode de mesure de l'HS-PTR-MS)
MNCPEs	<i>Minnesota Children's Pesticide Exposure Study</i>
MOP	Matière Organique Particulaire
MS	<i>mass spectra</i> (mode de mesure de l'HR-ToF-AMS)
ncps	Coups par seconde normalisés (intensité du signal HS-PTR-MS)
ND	Non Détecté
NHANES	National Health and Nutrition Evaluation Survey
NHEXAS-AZ	<i>National Human Exposure Survey – Arizona</i>
NHEXAS-MD	<i>National Human Exposure Survey – Maryland</i>
NOAEL	<i>No-Observed Adverse Effect Level</i>
NOPEs	<i>Non-Occupational Pesticide Exposure Study</i>
NRC	<i>National Research Council</i>
OC	Organochloré
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
OP	Organophosphoré
OPC	<i>Optical Particle Counter</i>
OQAI	Observatoire de la Qualité de l'Air intérieur
ORP	Observatoire des Résidus des Pesticides
PBDE	PolyBromoDiphénylEthers
PBO	Pipéronyl butoxide
PCB	PolyChloroBiphényles
PCP	PentaChloroPhénol
PEPCOT	<i>Pesticide Exposures of Preschool Children Over Time</i>
PFOA	Acide PerFluoroOctanoïque
PFOS	PerFluoroOctane Sulfonate
PM	<i>Particulate Matter</i>
POP	Polluant Organique Persistant
ppbv	<i>Part per billion, in volume</i> (10^{-9})
pptv	<i>Part per trillion, in volume</i> (10^{-12})
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PToF	<i>Particles Time of Flight</i> (mode de mesure de l'HR-ToF-AMS)
PTV-LVI	<i>Large Volume Injection with Programmed Temperature Vaporizing</i>
PUF	<i>PolyUrethane Foam</i>
PVC	Polychlorure de vinyle
RIE	Efficacité d'Ionisation Relative
SBM	Syndrome du Bâtiment Malsain
SBS	<i>Sick Building Syndrome</i>
SIM	<i>Selected Ion Monitoring</i> (mode de mesure en GC-MS)
SMPS	<i>Scanning Mobility Particle Sizer</i>
SPMD	<i>Semi-Permeable Membrane Device</i>
SU.VI.MAX	SUpplémentation en VItamines et Minéraux AntioXydants
TIC	<i>Total Ion Current</i> (mode de mesure en GC-MS)

TP	Type de Produit
t_R	Temps de Rétention chromatographique
TRA	Taux de Renouvellement d'Air
UV	Ultra-Violet
VGAI	Valeur Guide de qualité de l'Air Intérieur
VMC	Ventilation Mécanique Contrôlée

Introduction

L'évaluation des enjeux sanitaires liés à la présence de composés chimiques dans les environnements intérieurs est devenue en quelques années une préoccupation majeure des autorités et du grand public. Cet intérêt croissant pour les atmosphères intérieures s'explique à la fois par le mode de vie actuel où les individus passent l'essentiel de leur temps (85 à 90 %) dans des milieux clos ou semi-clos, mais aussi par des travaux récents montrant la spécificité de la pollution de l'air intérieur par rapport à l'extérieur. En effet, de nombreuses études établissent que les atmosphères intérieures sont en général davantage polluées, tant d'un point de vue qualitatif (« cocktail » plus important de polluants) que du point de vue des niveaux de concentration, qui peuvent se révéler particulièrement élevés. A la fois les niveaux et les durées d'exposition sont donc susceptibles d'être considérables, conduisant potentiellement à des effets sanitaires non négligeables pour les occupants. Dans la large gamme des produits utilisés dans les environnements intérieurs, les produits biocides présentent un intérêt particulier, du fait de leur application intensive, parfois à l'insu du consommateur puisqu'ils entrent dans la composition de nombreux produits ménagers. Les pesticides à usage domestique, dont l'utilisation est en constante augmentation, représentent notamment à ce titre un enjeu sanitaire non négligeable pour les atmosphères intérieures, puisque la plupart d'entre eux sont toxiques, nocifs ou présentent un risque pour l'environnement.

Plusieurs études françaises et internationales ont été menées sur les niveaux de contamination des logements par les substances pesticides en dehors des périodes d'utilisation des produits pesticides ménagers (mesure du bruit de fond). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'outils analytiques intégratifs permettant d'obtenir des niveaux de concentration moyennés sur plusieurs heures, souvent dans une perspective d'évaluation de l'exposition résidentielle chronique. En revanche, il n'existe à ce jour que quelques tentatives visant à étudier l'évolution temporelle des substances pesticides pendant l'application de produits commerciaux du type sprays aérosol ou diffuseurs électriques. Les concentrations maximales atteintes à l'occasion de ces épandages domestiques ainsi que le comportement dynamique de ces substances dans les atmosphères intérieures (persistance, phénomènes d'élimination) sont donc encore peu connus.

Les substances actives ciblées par cette étude font partie de la famille des pyréthrinoïdes, la dernière génération d'insecticides domestiques largement utilisés en France à l'heure actuelle. Différentes formulations commerciales regroupant à la fois des diffuseurs électriques et des sprays aérosols ont été appliquées dans une pièce

d'étude de la maison expérimentale MARIA au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment à Marne-la-Vallée.

Le développement et l'adaptation de procédures analytiques de mesure en ligne ayant une résolution temporelle élevée est donc susceptible de permettre un suivi adéquat des profils temporels de concentration pendant et après les périodes d'application des produits insecticides. Une fréquence de mesure élevée est en effet un paramètre décisif pour le suivi des concentrations, dont la variabilité est importante, particulièrement pendant les périodes d'épandage. En raison des propriétés physico-chimiques des insecticides étudiés, qui sont des composés organiques semi-volatils et de leur mode d'épandage, une distribution entre la phase gazeuse et la phase particulaire en suspension du compartiment air est par ailleurs très probable. La mesure en ligne et en continu des molécules étudiées est donc principalement réalisée à l'aide de deux outils basés sur la spectrométrie de masse : le HS-PTR-MS (*High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer*) pour la mesure des molécules en phase gazeuse et l'HR-ToF-AMS (*High Resolution Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer*) pour la mesure des espèces en phase particulaire.

Après avoir dressé un état des lieux des connaissances relatives à la pollution de l'air dans les atmosphères intérieures et à la large problématique des pesticides dans une première partie, les différents outils et techniques utilisées dans cette étude seront décrites dans une seconde section. Un chapitre sera ensuite dédié au développement et à l'adaptation des techniques analytiques de mesure en ligne des pyréthriinoïdes en phase gazeuse et particulaire. L'utilisation de ces outils analytiques permettra ensuite de réaliser le suivi de l'évolution des concentrations lors de l'application de produits insecticides ménagers dans une atmosphère réelle et d'étudier les cinétiques d'apparition et d'élimination des polluants. L'étude approfondie du comportement dynamique des substances actives sera également l'occasion d'identifier les phénomènes prépondérants d'élimination, les pics de concentration et les durées d'exposition des occupants aux substances actives. Enfin, un chapitre d'ouverture sur les perspectives toxicologiques qu'il est possible de donner à ces mesures sera proposé pour évaluer les éventuels impacts sanitaires de l'application d'insecticides ménagers en atmosphère intérieure.

PARTIE A

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

A. Contexte scientifique

A.1. Contexte et pertinence de l'étude

La pollution de l'air intérieur par des contaminants chimiques, physiques et biologiques est considérée depuis quelques années comme un enjeu majeur de santé publique. En effet, de nombreuses études internationales mais également des mesures récentes effectuées en France par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI, créé en 2001) (OQAI, 2006) montrent que les atmosphères intérieures sont « davantage polluées, quantitativement et qualitativement, que l'extérieur ». Par ailleurs, des études ont montré que les individus passaient la majeure partie de leur temps (85 à 90 %) (Schweizer *et al.*, 2007) dans des milieux clos ou semi-clos. Les durées et les niveaux d'exposition à ces contaminants de l'air intérieur sont donc susceptibles d'être élevés, alors que les risques sanitaires entraînés par ces expositions ne sont encore pas correctement évalués.

Parmi les nombreux produits utilisés à l'intérieur, les biocides présentent un intérêt particulier, et notamment les pesticides à usage domestique, dont l'utilisation est en constante augmentation. A ce titre, les insecticides à usage domestique, largement utilisés par la population française (Bouvier, 2006), représentent un enjeu sanitaire non négligeable pour les utilisateurs et les occupants, du fait de leurs propriétés toxicologiques particulières (Rudent *et al.*, 2007).

A.1.1. Qualité de l'air dans les logements

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), la pollution de l'air est à l'origine d'environ deux millions de décès prématurés par an à l'échelle mondiale (www.who.int). Ce constat met par conséquent en évidence une problématique environnementale et sanitaire cruciale, a fortiori en ce qui concerne le contexte particulier de la qualité de l'air intérieur (dans les logements, les bureaux, les bâtiments publics, les transports...). En effet, les populations occidentales passent près de 90 % de leur temps dans des atmosphères closes ou semi-closes, en particulier dans les habitations (INSEE, 1999 ; Klepeis *et al.*, 2001 ; Schweizer *et al.*, 2007 ; Zeghnoun *et al.*, 2008). Cette répartition du temps subit quelques modifications de répartition hebdomadaires et saisonnières, ainsi que des variations en fonction des classes d'âge et des catégories socioprofessionnelles (Echols *et al.*, 1999). La répartition du temps passé dans les différents environnements a été étudiée par Schweizer *et al.* (2007) et peut en moyenne être décrite comme suit (Figure 1) :

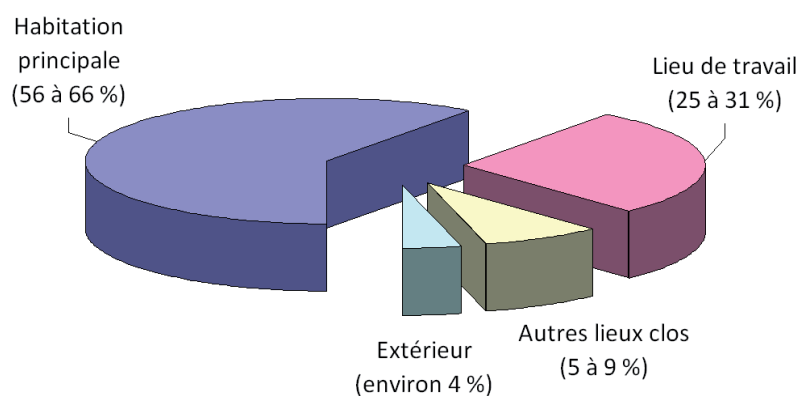


Figure 1 : Répartition du temps moyen passé dans les différents environnements (d'après Schweizer et al., 2007).

Les exigences croissantes en termes d'efficacité énergétique conduisent par ailleurs à construire des logements toujours mieux isolés et à diminuer les échanges d'air avec l'extérieur (ventilation) (Indoor Air Quality Handbook, 2001 ; Weschler, 2009). Des directives fixant les prescriptions minimales d'aération ont été établies par différents pays, entre autres les Etats-Unis par le biais du standard ASHRAE 62.1-2010 (ASHRAE Standard 62.1-2010, 2010) et la France par les [arrêtés du 24 mars 1982](#) et du [28 octobre 1983](#). Ces textes réglementaires précisent des exigences de renouvellement d'air, afin de limiter le risque de confinement des logements. De nombreuses études ont cependant mis en évidence la présence croissante de nouveaux contaminants dans les environnements intérieurs au cours des dernières décennies, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif (Weschler, 2009 et les références associées), même si une tendance à la décroissance a été observée depuis quelques années pour quelques polluants phare comme le formaldéhyde, le benzène et certains composés inorganiques (Weschler, 2009). L'ensemble de ces éléments préoccupants ont par conséquent amené l'OMS à définir la qualité de l'air intérieur comme priorité de santé publique en Europe (OMS, 2000).

Au niveau national, le rapport parlementaire de la sénatrice Marie-Christine Blandin, fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques en 2008 (Blandin, 2008), rappelle que « les concentrations de polluants sont généralement plus élevées à l'intérieur qu'à l'extérieur ». La campagne nationale « Logement » réalisée en 2006 par l'OQAI (OQAI, 2006) sur la pollution des logements français révèle en effet que près de 10 % d'entre eux peuvent être qualifiés de « multi-pollués » (concentrations très élevées de plusieurs polluants simultanément). De plus, étant donné que ces niveaux de contamination importants s'inscrivent dans la durée, ils sont susceptibles de conduire les occupants à des expositions significatives. La pollution rencontrée dans les lieux clos se distingue donc de celle de l'air extérieur, en particulier

du fait de la présence de certains contaminants non observés à l'extérieur et par des concentrations nettement plus élevées (OQAI, 2006 ; Weschler, 2009).

A.1.1.1. Les sources de la pollution de l'air intérieur

La connaissance encore très parcellaire des pollutions rencontrées dans les atmosphères intérieures est due à la complexité, à la multiplicité et à la variabilité des sources de contaminants (Weschler, 2011). Deux origines sont communément distinguées pour décrire les sources de pollution de l'air intérieur :

- les origines endogènes, c'est-à-dire provenant de l'intérieur du bâtiment et liées aux matériaux de construction et de décoration (Missia *et al.*, 2010) ainsi qu'à la présence et aux activités des occupants (entretien – Wolkoff *et al.*, 1998 ; Corsi *et al.*, 2008 ; tabagisme – Nazaroff *et al.*, 2004 ; cuisson, etc.)
- les origines exogènes, c'est-à-dire la pollution d'origine extérieure, principalement liée au site d'implantation du bâtiment (Indoor Air Quality Handbook, 2001 ; Sundell *et al.*, 2011), ce qui est le cas de la pollution au radon par exemple (Chen *et al.*, 2009) mais également de la proximité de routes fréquentées (Janssen *et al.*, 2001 ; Lawson *et al.*, 2011).

Ces polluants sont qualifiés de primaires lorsqu'ils sont directement émis par les sources. Ils peuvent cependant subir des transformations et ainsi former in situ des polluants dits secondaires par des réactions de photolyse directe ou indirecte (Nazaroff et Weschler, 2004 ; Destailats *et al.*, 2006 ; Sarwar et Corsi, 2007) ou d'hydrolyse (Weschler, 2011).

Quelque soit la source de contamination, un phénomène d'accumulation est parfois constaté pour certains polluants du fait de l'absence d'agents chimiques, biologiques ou physiques pouvant contribuer à les éliminer (Roberts *et al.*, 2009 ; Rudel et Perovich 2009) ou d'une ventilation insuffisante (Barro *et al.*, 2009). Ces polluants ont alors tendance à persister dans les environnements intérieurs, et à s'y accumuler – dans les poussières par exemple, notamment pour les Composés Organiques Semi-Volatils (COSV) (Lewis *et al.*, 1994 ; Lemley *et al.*, 2002 ; Weschler et Nazaroff, 2008).

La multiplicité des sources et des contaminants est à ce jour encore peu prise en compte et les études concernant les impacts sanitaires de cet effet cocktail sont peu nombreuses. Dans son rapport consacré aux risques chimiques quotidiens, la sénatrice Blandin rend compte de ce problème de santé publique en évoquant un « enjeu sanitaire majeur » (Blandin, 2008). Selon l'étude, les polluants de l'air intérieur forment un « cocktail à risques » dont les effets sur la santé ne sont pas encore correctement évalués, car le milieu intérieur est souvent considéré comme étant protégé des pollutions extérieures et de fait, synonyme de sécurité.

Trois grandes classes de polluants sont communément distinguées en air intérieur : les polluants chimiques, physiques et biologiques. La Figure 2 présente quelques exemples de sources et des types de polluants qui peuvent être rencontrés dans l'air intérieur.

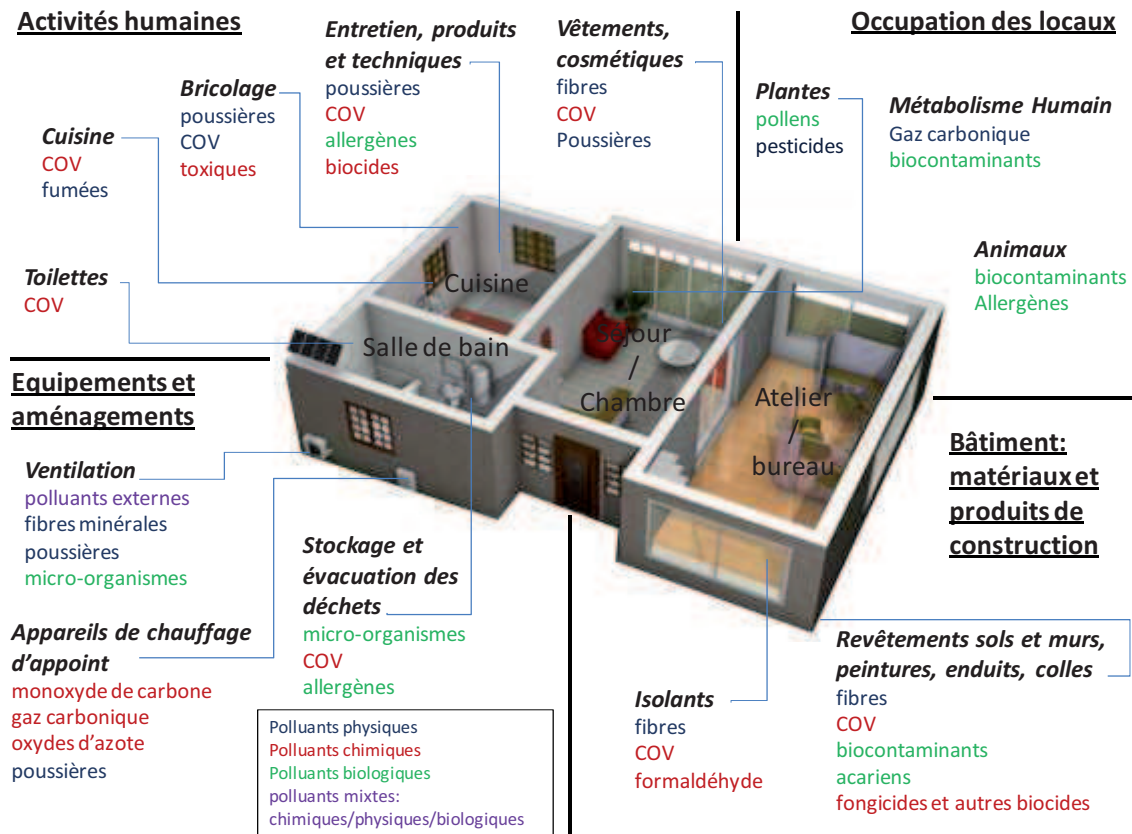


Figure 2: Sources et type de polluants présents en air intérieur (Source : www.ademe.fr, Manoukian, 2012)

Polluants chimiques

Parmi les polluants dits « chimiques » des environnements intérieurs, sont distingués les composés inorganiques et les composés organiques.

Les composés inorganiques regroupent, entre autres, les oxydes de carbone, les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre (SO₂), l'ozone (O₃) et les radicaux hydroxyles (HO[•]) pour la phase gazeuse, mais également certains métaux (plomb, arsenic, cadmium, chrome, nickel) (Lai *et al.*, 2004) pour la phase particulaire. Le dioxyde de carbone (CO₂) est un marqueur du confinement lié au taux d'occupation d'une pièce et à son manque d'aération, car il est émis par les personnes présentes. La concentration en CO₂ est par conséquent considérée comme un paramètre de confort, au même titre que la température et l'humidité relative (OQAI, 2006). Les autres sources de polluants

inorganiques sont diverses. Le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre proviennent ainsi principalement de phénomènes de combustion (Indoor Air Quality Handbook, 2001 ; Zota *et al.*, 2005). En revanche, l'ozone est en général produit dans les atmosphères intérieures par les purificateurs et ioniseurs d'air, d'usage courant aux Etats-Unis et par les appareillages utilisant des rayonnements UV (photocopieuses, par exemple) (Nicolas, 2006). Les radicaux HO[•] sont des polluants secondaires, provenant principalement des réactions entre l'ozone et les terpènes (Aschmann *et al.*, 2002) et de la photolyse de l'acide nitreux (HONO) (Gomez Alvarez *et al.*, 2012) Des transferts de l'extérieur vers l'intérieur peuvent également avoir une influence notable sur les concentrations observées, principalement pour les oxydes d'azote et l'ozone, mais également pour les particules contenant des métaux, provenant principalement de l'érosion. Historiquement, ces composés inorganiques nocifs ont d'ailleurs été étudiés en air intérieur du fait de leur présence importante dans l'air extérieur et de leur transfert dans les environnements intérieurs (Weschler, 2009).

En ce qui concerne les composés organiques, quatre catégories sont communément différenciées, du fait de leurs propriétés physico-chimiques et de leur distribution particulière dans les atmosphères intérieures. L'OMS a fixé des limites en termes de point d'ébullition pour chacune de ces quatre catégories (OMS, 1989) (Figure 3) :

- les Composés Organiques Très Volatils (COTV) ($T_{\text{éb}} < 50-100^{\circ}\text{C}$)
- les Composés Organiques Volatils (COV) ($50-100^{\circ}\text{C} < T_{\text{éb}} < 240-260^{\circ}\text{C}$)
- les Composés Organiques Semi Volatils (COSV) ($240-260^{\circ}\text{C} < T_{\text{éb}} < 380-400^{\circ}\text{C}$)
- les composés organiques associés à de la matière particulaire (Matière Organique Particulaire - MOP) ($T_{\text{éb}} > 380^{\circ}\text{C}$)

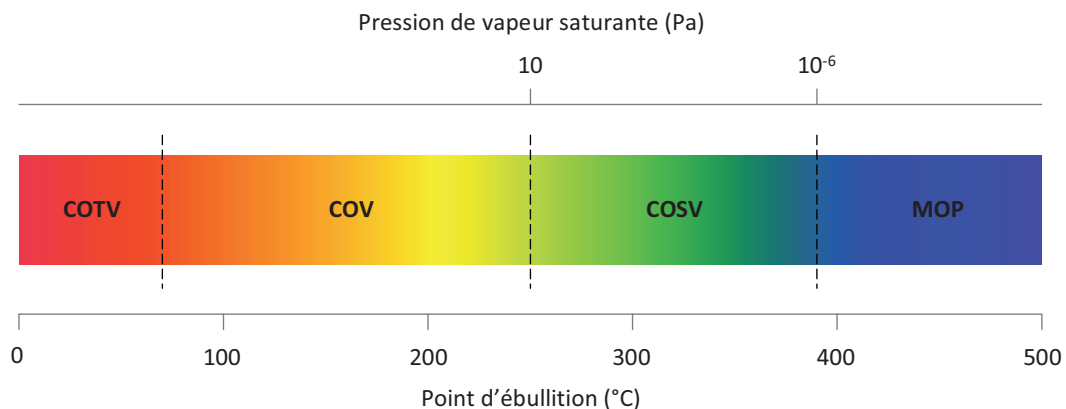


Figure 3 : Classification des polluants organiques de l'air intérieur (d'après Bildeman, 1988 ; OMS, 1989)

Les COV se différencient des COSV par leur pression de vapeur saturante : au delà de 10 Pa, les composés sont considérés comme volatils et en deçà de 10⁻⁶ Pa, les composés

organiques sont non volatils (Bildeman, 1988). Les COTV et COV sont souvent regroupés (pas de distinction pour Bildeman, 1988, par exemple) et distingués des COSV, car ces derniers subissent une distribution significative entre les phases gazeuse et condensée (poussières, surfaces, particules en suspension...) (Weschler et Nazaroff, 2008).

De très nombreuses études sont consacrées à la mesure des composés organiques volatils, du fait de leur présence ubiquitaire dans les atmosphères intérieures, mais également de la multiplicité des espèces présentes (Barro *et al.*, 2009). Plus d'une centaine de COV ont ainsi été identifiés dans les environnements intérieurs (Kuntasal *et al.*, 2005 ; Barro *et al.*, 2009). D'après les résultats de la campagne de mesure dans les logements français réalisée de 2003 à 2005 par l'OQAI (Kirchner *et al.*, 2007), les COV les plus fréquemment détectés étaient le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hexaldéhyde, le toluène et les m/p-xylènes. En raison de leur présence très majoritaire dans la phase gazeuse, l'exposition à cette classe de composés se fait donc en majeure partie par inhalation. Par ailleurs, des impacts sur la santé ont pu être mis en évidence pour certaines espèces (Zhang et Smith, 2003).

Les sources de COV dans les atmosphères intérieures sont multiples et peuvent émettre de manière continue ou discontinue. Les sources continues dont issues des produits de construction, de décoration (Knudsen *et al.*, 1999 ; Sparks *et al.*, 1999 ; Missia *et al.*, 2010 ; Wu *et al.*, 2011) et d'ameublement (Brown, 1999 ; Ho *et al.*, 2011). Les sources discontinues sont en revanche essentiellement liées aux habitudes de vie des occupants. Elles concernent les activités humaines telles que l'utilisation de produits d'entretien, émetteurs d'une large gamme de composés (Nazaroff et Weschler, 2004 ; Singer *et al.*, 2006a ; Kwon *et al.*, 2007), mais également la cuisson d'aliments (Kabir et Kim, 2011) ou encore le tabagisme (Zuraimi *et al.*, 2006). Les appareils de chauffage sont également des sources non négligeables de COV, en particulier de formaldéhyde, mais également de benzène, d'éthylène, de propène, d'acétylène et de 1,3-butadiène (INERIS, 2008 ; Carteret *et al.*, 2012). Enfin, le transfert de l'air extérieur vers l'air intérieur peut, pour certains COV, avoir une incidence notable sur les niveaux de concentration (Lawson *et al.*, 2011).

L'étude des Composés Organiques Semi-Volatils rencontre également un intérêt croissant dans les atmosphères intérieures du fait de la toxicité de certains d'entre eux et des concentrations observées. Souvent persistants, ils peuvent être retrouvés dans l'air intérieur (en phase gazeuse et particulaire) mais ont également tendance à s'accumuler dans d'autres compartiments tels que les poussières et les surfaces disponibles (murs, sol, plafond, mobilier) (Weschler et Nazaroff, 2008 ; Rudel et Perovich 2009 ; Bonvallet *et al.*, 2010). La distribution entre ces différents compartiments est contrôlée par les propriétés physico-chimiques des COSV (Figure 4) (Weschler et Nazaroff, 2008,

2010 ; Little *et al.*, 2012). Les voies d'exposition aux COSV sont donc multiples : elles concernent à la fois l'inhalation, mais également le contact cutané et l'ingestion via les contacts main-bouche, particulièrement fréquents chez les enfants en bas âge (Xue *et al.*, 2007). L'importance relative des différentes sources d'exposition est variable d'un composé à l'autre et dépend également des populations étudiées (enfants, population générale, professionnels...) (Bouvier, 2005).

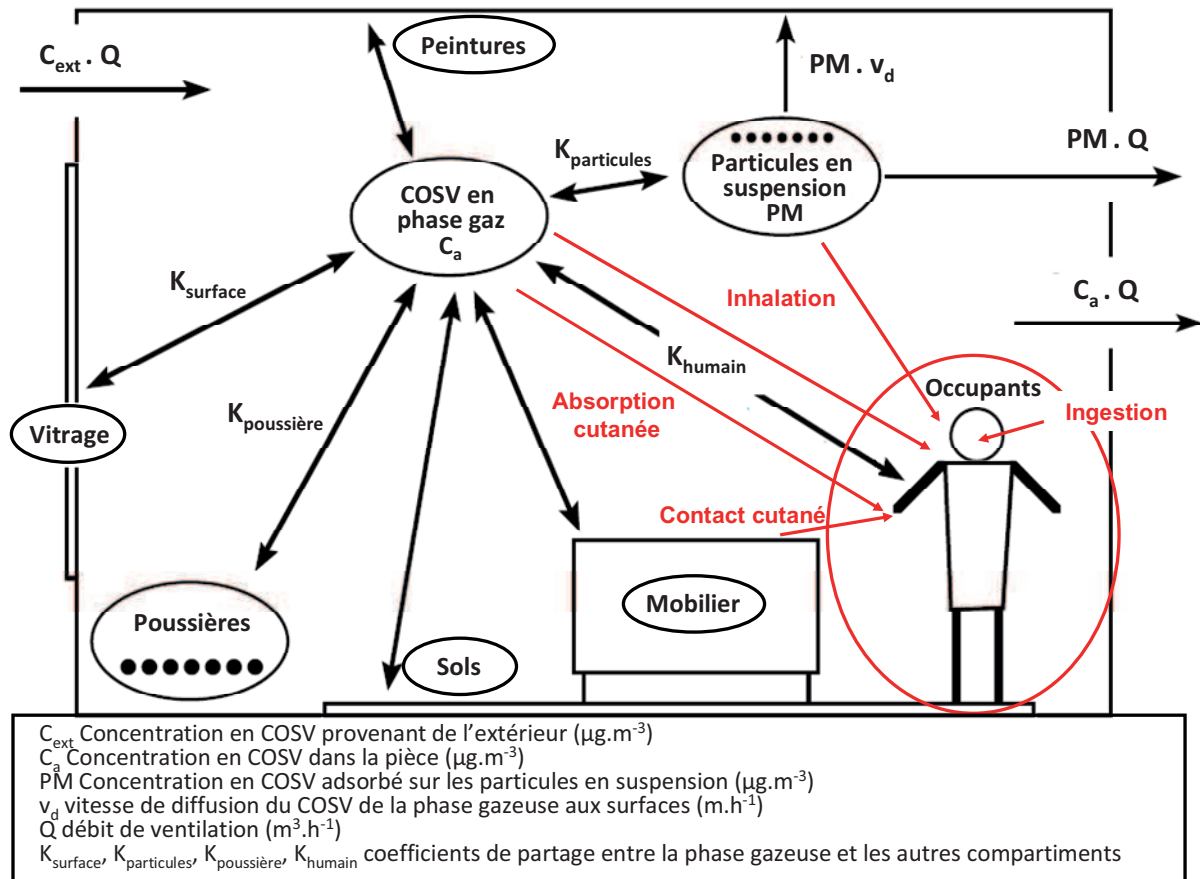


Figure 4 : Représentation schématique de la dynamique des COSV à l'intérieur : partition du COSV entre la phase gazeuse et les différents compartiments intérieurs (particules en suspension, poussières, surfaces intérieures, surfaces « humaines ») et différentes voies d'exposition (d'après Weschler et Nazaroff, 2008)

Ces composés soulèvent de plus la question de leurs effets sanitaires éventuels, en particulier en ce qui concerne les troubles de la reproduction et du développement, car certains d'entre eux sont classés dans la catégorie des perturbateurs endocriniens (Rudel et Perovich, 2009). Ils présentent également d'autres risques pour la santé en raison de leurs propriétés neurotoxiques et cancérigènes (Krol *et al.*, 2011). Certains COSV sont par ailleurs considérés comme des Polluants Organiques Persistants (POP) du fait de leur persistance, de leur capacité à se bioaccumuler dans les tissus et de leur toxicité (PolyBromoDiphénylEthers - PBDE, pesticides, Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - HAP).

Plusieurs grandes familles de COSV sont retrouvées dans les atmosphères intérieures en raison de leur présence dans de nombreux produits manufacturés tels que les produits d'ameublement, les produits de construction (revêtements de sol, isolants, adhésifs, peintures...), les produits électriques et électroniques, les produits d'entretien et cosmétiques (Weschler et Nazaroff, 2008 ; Rudel et Perovich, 2009) :

- les plastifiants, en particulier les phtalates pour le PVC, dont les utilisations sont très variées, avec des applications dans les domaines du bâtiment, de l'ameublement, des cosmétiques, des produits médicaux et pharmaceutiques, des jouets, des emballages, de l'automobile, etc. (Uhde *et al.*, 2001 ; Heudorf *et al.*, 2007).
- les retardateurs de flamme (PBDE, PolyChloroBiphényles - PCB), présents dans de nombreux plastiques des produits électriques et électroniques notamment, mais également dans des isolants comme la mousse de polyuréthane (Allen *et al.*, 2007 ; Talsness, 2008)
- les biocides, dont certains pesticides, retrouvés dans les produits de préservation du bois, mais qui peuvent également être inclus dans les produits d'ameublement ou de décoration dès leur fabrication, ou encore dans les produits d'entretien (insecticides, etc.) (Lu et Fenske, 1998 ; Lewis, 2001 ; Horn *et al.*, 2003 ; Müller *et al.*, 2003).
- Les co-produits de combustion (nicotine, dioxines, HAP) dont les sources peuvent être à la fois endogènes (cuisson, tabagisme, utilisation de bougies...) et exogènes (HAP provenant des gaz d'échappement) (Weschler et Nazaroff, 2008) sont également des COSV couramment retrouvés dans les atmosphères intérieures, pour lesquels les impacts sanitaires sont non négligeables.

Polluants physiques

Les polluants physiques concernent les particules en suspension dans le compartiment air (*Particulate Matter*, PM), généralement appelées aérosol. Ces particules sont majoritairement émises par des sources présentes à l'intérieur des bâtiments, tels que les phénomènes de combustion (cuisson, chauffage, tabagisme...) et les activités de nettoyage et d'entretien, qui comptent parmi les sources les plus significatives en air intérieur (Nazaroff, 2004). Les atmosphères intérieures peuvent également être contaminées par des particules du fait de l'infiltration d'air extérieur ou lors de l'aération des locaux (circulation automobile, combustion...) (Chen et Zhao, 2011) (Figure 5). Des aérosols organiques secondaires provenant de réactions d'oxydation par l'ozone ou par HO[•] peuvent également être formés (Singer *et al.*, 2006b). Par ailleurs, la contribution des différentes sources varie en fonction des paramètres expérimentaux de l'environnement et de la taille des particules (Ramalho *et al.*, 2012). Une étude différenciée des particules en fonction de leur taille, de leur composition chimique et de

leurs sources potentielles permet donc d'apporter un éclairage supplémentaire sur cette classe de polluant particulièrement hétérogène.

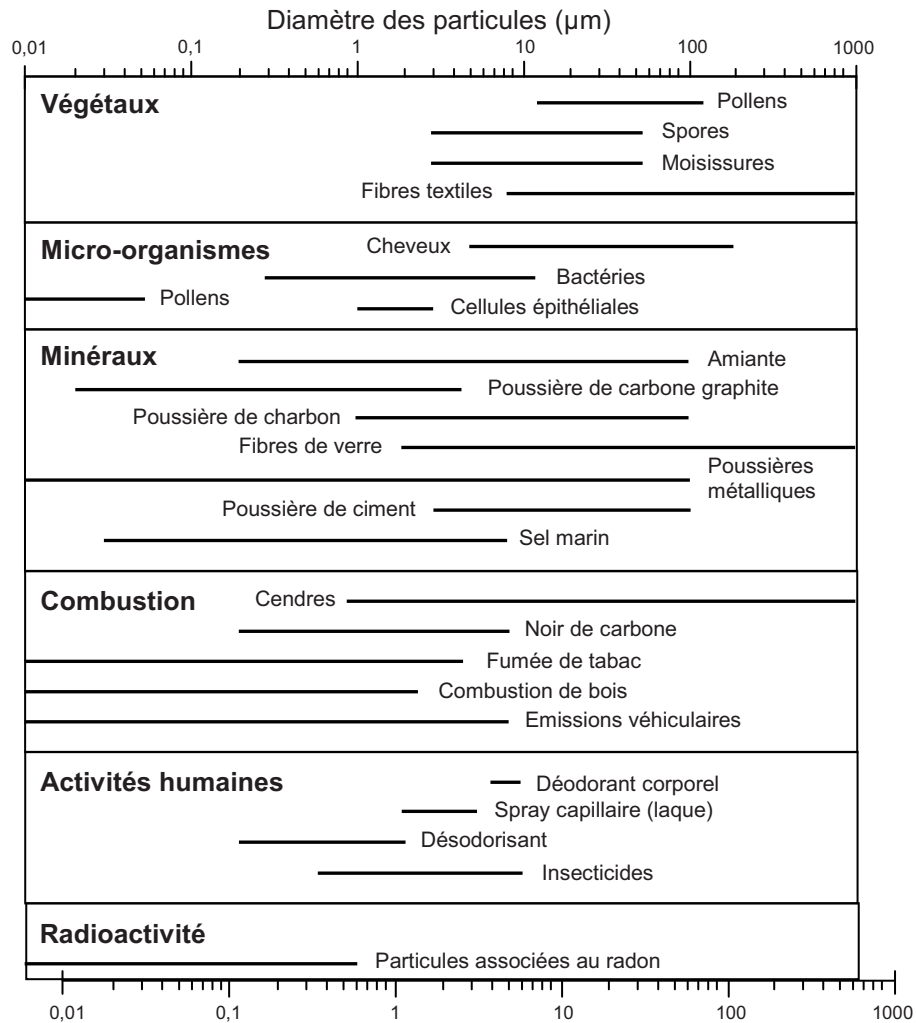


Figure 5 : *Distribution granulométrique des sources de particules présentes dans l'air intérieur (d'après Morawska et Salthammer, 2003)*

Le diamètre aérodynamique des particules est couramment employé pour distinguer quatre catégories de particules dont les effets sur la santé sont potentiellement distincts du fait de leur pénétration à des niveaux différents du système respiratoire (OMS, 1999) (Figure 6) :

- les particules d'un diamètre inférieur à 10 µm (PM₁₀) qui peuvent pénétrer dans l'appareil respiratoire
- les particules fines d'un diamètre inférieur à 2,5 µm (PM_{2,5}) qui peuvent s'infiltrer jusque dans les alvéoles pulmonaires
- les particules très fines d'un diamètre inférieur à 1 µm (PM₁)
- les particules ultrafines, également appelées nanoparticules, d'un diamètre inférieur à 100 nm (PM_{0,1})

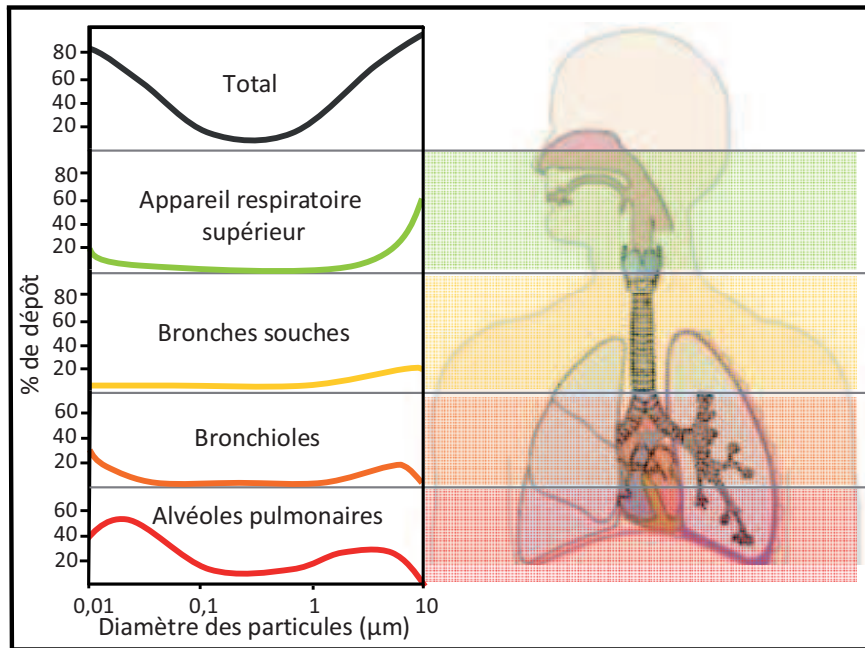


Figure 6 : Taux de déposition des particules dans le système respiratoire en fonction du diamètre aérodynamique des particules (d'après la note d'information de l'Organisation de l'Aviation Civile Internationale (CAEP-SG/ 20082-IP/05))

L'organisme ISO (Organisation Internationale de Normalisation) a défini une autre convention prenant en compte la région du système respiratoire dans laquelle les particules sont déposées (ISO 7708, 1996). Les fractions suivantes sont distinguées :

- la fraction inhalable, qui est la fraction massique inhalée par la bouche et le nez
- la fraction thoracique, qui est la fraction massique pénétrant au-delà du larynx. En pratique, elle est approchée par la mesure des PM_{10}
- la fraction respirable, qui est la fraction qui pénètre les voies respiratoires non ciliées (auparavant appelée fraction alvéolaire)

Enfin, d'un point de vue physico-chimique, la classification est souvent établie selon différents modes (Buseck et Adachi, 2008) (Figure 7) :

- le mode « nucléation » concerne les particules dont le diamètre aérodynamique est inférieur à 0,1-0,2 μm (nanoparticules). Ces particules proviennent principalement des phénomènes de combustion ou des processus de conversion gaz-particules (réactions photochimiques)
- le mode « accumulation » est constitué des particules dont le diamètre est compris entre 0,1-0,2 μm et 1-2 μm . Ces particules sont issues du grossissement de noyaux par condensation et de la coagulation de particules du mode « nucléation »
- le mode des « grosses particules » est constitué des particules de diamètre supérieur à 1-2 μm , générées mécaniquement par l'érosion éolienne des sols et le pétillage océanique

- le mode « fin » est une combinaison des modes « nucléation » et « accumulation ».

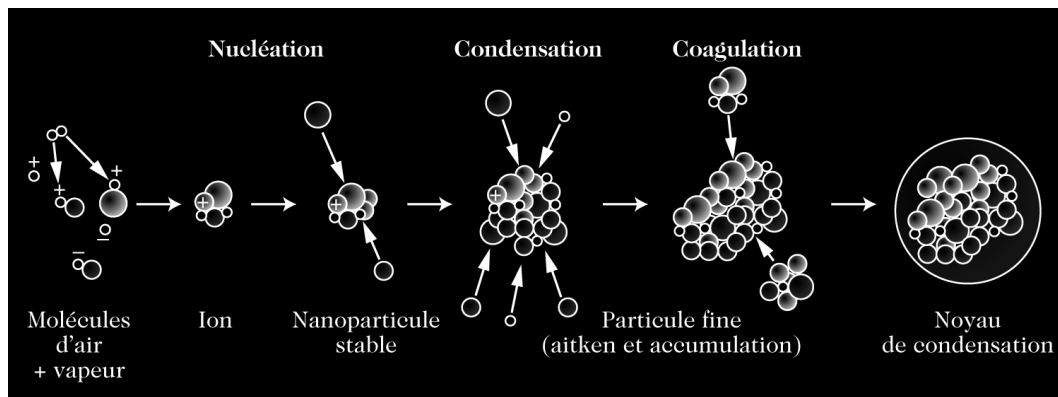


Figure 7 : Formation des particules selon les modes de nucléation, condensation et coagulation (Delmas *et al.*, 2005).

La composition chimique très variée des particules rencontrées en air intérieur (composés inorganiques, composés organiques semi-volatils, contaminants biologiques...) ainsi que leur gamme de taille allant de quelques nm à la centaine de μm rend cette catégorie de polluants très hétérogène et difficile à caractériser d'un point de vue sanitaire. De plus, Long *et al.* (2000) ont montré que les épisodes de pollution aux particules en air intérieur sont brefs et intermittents, conduisant par conséquent à des niveaux d'exposition très variables.

Même si les impacts sanitaires de l'exposition aux particules sont reconnus à travers de nombreuses études épidémiologiques, en particulier en ce qui concerne le système cardio-pulmonaire (Pope et Dockery, 2006 et les références associées), leurs effets sur la santé dépendent de nombreux facteurs, entre autres de la concentration particulaire, de leur distribution granulométrique et de leur composition chimique (Arvanitis *et al.*, 2010). Ainsi, à l'instar du projet INDEX (Kotzias *et al.*, 2005) visant à établir des valeurs limites d'exposition aux polluants chimiques en air intérieur, le projet INDEX-PM (Arvanitis *et al.*, 2010) s'intéresse aux risques sanitaires liés à l'exposition aux particules en considérant les caractéristiques physico-chimiques de chaque source, afin de proposer des recommandations visant à réduire ces expositions.

Cas particulier d'un polluant physique radioactif : le radon

Le radon est un gaz radioactif naturellement présent dans les sols, qui peut pénétrer dans les espaces confinés où il s'accumule. D'un point de vue sanitaire, il est identifié comme la deuxième cause de cancer du poumon après le tabac (Chen *et al.*, 2009 ; OMS, 2009).

Polluants biologiques

Les polluants biologiques proviennent de sources vivantes ou sont eux-mêmes vivants. Dans cette catégorie sont retrouvés les allergènes de chiens et de chats (OQAI, 2006), les acariens, mais également les moisissures (Santucci *et al.*, 2007 ; Dassonville *et al.*, 2008 ; Rintala *et al.*, 2008). Ces micro-organismes se développent dans les poussières (acariens) mais également sur de nombreux types de supports (moquettes, revêtements muraux, systèmes de climatisation...). Leur développement est favorisé par des conditions particulières d'humidité et de température (Santucci *et al.*, 2007). Lorsqu'ils sont aéroportés, ces micro-organismes peuvent être inhalés et sont susceptibles d'induire des allergies (rhinites, conjonctivite) et de l'asthme (King, 2003). Certaines espèces de champignons pathogènes peuvent également provoquer des infections pulmonaires graves (aspergillose invasive notamment) chez les personnes fragiles, généralement immunodéprimées (Maertens *et al.*, 2001).

Syndrome du bâtiment malsain

Outre les effets sanitaires avérés de certains polluants présents dans les atmosphères intérieures, de nouvelles problématiques concernant des affections en rapport plus ou moins direct avec l'occupation des bâtiments sont en train d'émerger sous le terme de syndrome du bâtiment malsain (SBM) (*Sick Building Syndrome*, SBS). Ce syndrome concerne les plaintes non spécifiques d'une part importante des occupants des bâtiments concernés, fortement associées à leur présence dans les locaux. Les plaintes concernent souvent des symptômes assez génériques, tels que des irritations des voies respiratoires supérieures, des maux de tête, de la fatigue, des rougeurs. Le terme de syndrome du bâtiment malsain est utilisé lorsqu'aucun polluant en particulier ne peut être spécifiquement désigné comme cause avérée de ces symptômes, pourtant rapportés par de nombreux occupants (Redlich *et al.*, 1997).

A.1.1.2. Les niveaux de concentration des polluants à l'intérieur des logements

L'étude de la qualité de l'air intérieur est particulièrement pertinente d'un point de vue sanitaire du fait de sa spécificité par rapport à l'extérieur, tant d'un point de vue qualitatif (polluants caractéristiques des atmosphères intérieures) que quantitatif. La plupart des études constatent en effet que les concentrations mesurées à l'intérieur sont plus élevées qu'à l'extérieur (OQAI, 2006). Il existe par ailleurs des paramètres spécifiques aux atmosphères intérieures qui peuvent avoir une influence significative sur les niveaux de concentrations. Ainsi, le site d'implantation du bâtiment (Lawson *et al.*, 2011), les matériaux de construction et de décoration utilisés (Missia *et al.*, 2010), l'âge du bâtiment (Park et Ikeda, 2006) et la ventilation sont autant de facteurs pouvant

agir sur les niveaux de concentration. La ventilation a de plus la particularité d'être à la fois une source de polluants, par un phénomène d'infiltration des contaminants extérieurs et un puits, car de nombreux composés sont éliminés par ce biais (Sundell *et al.*, 2011). La température et l'humidité relative ont également une influence non négligeable, en particulier en ce qui concerne les facteurs d'émission des matériaux de construction (Wolkoff, 1998 ; Zhang *et al.*, 2007). Enfin, le comportement des occupants par leurs activités quotidiennes est incontestablement une source de polluants, dont les niveaux d'émission sont difficilement prédictibles, car spécifiques à chaque individu. Cette multitude de facteurs a par conséquent une influence sur les concentrations et rend donc la problématique de la pollution de l'air intérieur particulièrement complexe et spécifique.

Polluants chimiques

De très nombreuses études sont consacrées à la mesure des COV dans les environnements intérieurs (Sarigiannis *et al.*, 2011 et les références associées). Les concentrations médianes de 18 des 20 COV mesurés lors de la campagne de l'OQAI dans l'air des logements français (Kirchner *et al.*, 2007) sont significativement plus importantes que dans les atmosphères extérieures. Les médianes pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'hexaldéhyde et le toluène sont ainsi comprises entre 10 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Une étude menée à Strasbourg conforte également ce constat avec des concentrations en formaldéhyde et acétaldéhyde 8 à 10 fois supérieures dans les atmosphères domestiques par rapport à l'extérieur, avec des concentrations moyennes dans les chambres de l'ordre de 45 et 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement (Marchand *et al.*, 2006). Les logements neufs ou rénovés montrent par ailleurs des niveaux de concentration pour les COV significativement supérieurs aux niveaux mesurés dans les logements anciens (Park et Ikeda, 2006), avec une décroissance particulièrement marquée pendant la première année.

Malgré des niveaux de concentration globalement élevés, une tendance générale à la décroissance a cependant été notée au cours de ces dernières décennies pour certains COV tels que les composés aromatiques et les composés chlorés. A l'inverse, d'autres familles de composés, comme les terpènes et certains phtalates légers (diméthyl- et diéthyl phtalates) enregistrent une croissance importante (Hodgson et Levin, 2003 ; Weschler, 2009).

Dans le cadre du projet INDEX visant à établir une réglementation européenne pour les polluants de l'air intérieur les plus préoccupants d'un point de vue sanitaire, la Commission Européenne a classé de nombreux COV comme substances hautement prioritaires ou prioritaires (formaldéhyde, benzène, naphtalène, acétaldéhyde, toluène, xylènes, styrène) (Kotzias *et al.*, 2005). Au niveau national, l'ANSES (Agence

nationale de sécurité sanitaire, de l'alimentation, de l'environnement et du travail) travaille depuis 2004 à l'élaboration de valeurs guides de qualité de l'air intérieur (VGAI) dans la perspective de protéger la population des effets sanitaires liés à une exposition par inhalation et de réduire les concentrations des contaminants ayant un impact sanitaire significatif. Ces VGAI sont exprimées sous forme de concentration dans l'air d'une substance chimique, associée à un temps d'exposition. Dans un premier temps, 58 substances ont été identifiées comme hautement prioritaires ou prioritaires, puis six d'entre elles, dont cinq sont des COV, ont fait l'objet de VGAI (formaldéhyde, benzène, naphthalène, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et monoxyde de carbone) (ANSES, 2011).

En ce qui concerne les COSV retrouvés à l'intérieur des bâtiments, Weschler (2009) a recensé 12 COSV ou familles de COSV pour lesquels une augmentation des concentrations dans les atmosphères intérieures est notée depuis 1950 (triclosan, hydroxytoluène butylé (BHT) (biocides), bisphénol A, éther décabromodiphénylé (BDE-209) (retardateur de flamme), polydiméthyl siloxane (fluide de transfert de chaleur), parfums, perméthrine (pesticide), 3 phtalates (plastifiants), 2 agents de surface). Une tendance globale à la hausse des concentrations de certaines familles de polluants émergents en intérieur est donc enregistrée, entre autres à cause de l'utilisation croissante de produits qui en contiennent. A l'inverse, une tendance à la décroissance est constatée pour 7 COSV ou familles de COSV, principalement du fait de restrictions d'usage (dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT), dichlorodiphényldichloroéthylène (DDE), malathion (pesticides)), de changements d'habitudes personnelles (coproduits de combustion (HAP), fumée de cigarette (ETS – *Environmental Tobacco Smoke*), dus au tabagisme par exemple) ou de réduction des concentrations extérieures (coproduits de combustion tels que les dioxines et les furanes). Il existe aussi certaines familles / composés qui ont connu une croissance suivie d'une décroissance ces dernières années, à cause de restrictions d'usage récentes (Oxyde de tributylétain, pentachlorophénol (PCP) (biocides), Tris(chloropropyl)phosphate (retardateur de flamme), polychlorobiphényles (fluide de transfert de chaleur), aldrin, chlordane, mirex, chlorpyrifos, dieldrin (pesticides)) ou d'arrêt de la production (éther tétrabromodiphénylé (BDE-47) et éther pentabromodiphénylé (BDE 99) (retardateurs de flamme), Di-2-ethylhexyl phthalate (plastifiant), perfluorooctane sulfonate (PFOS), acide perfluorooctanoïque (PFOA) (surfactants perfluorés)).

En raison des propriétés physico-chimiques des COSV, une distribution s'opère entre la phase gazeuse et les compartiments présents dans les locaux sur lesquels des phénomènes de sorption peuvent avoir lieu, tels que les particules en suspension, les surfaces (sol, murs, plafond, mobilier) et les poussières (Weschler et Nazaroff, 2008, 2010). Des données sur les niveaux de concentration dans ces différents compartiments

sont donc nécessaires afin d'obtenir une image représentative des niveaux de contamination des bâtiments par ces espèces chimiques (Weschler et Nazaroff, 2010). Par ailleurs, contrairement aux COV présents dans les matériaux manufacturés, dont les émissions diminuent au cours du temps indépendamment des conditions de l'environnement dans lequel ils sont placés (réservoir qui se « vide » à une vitesse constante), les émissions de COSV présents dans les matériaux (plastifiants, biocides, retardateurs de flamme, stabilisants...) dépendent fortement des paramètres de l'environnement. Ainsi, les taux et les vitesses d'émission des matériaux sont influencés par la distribution entre les différents compartiments en présence, mais également par la température et l'humidité relative. De plus, les quantités émises ne sont pas significatives par rapport aux quantités présentes à l'origine dans le matériau, ce qui implique que ceux-ci restent des sources potentielles de COSV pendant toute leur durée de vie (Weschler, 2009). Par ailleurs, en raison de leur stabilité (Krol *et al.*, 2011), les COSV atteignent parfois des concentrations très élevées en air intérieur (Rudel et Perovich, 2009).

Les niveaux de concentration en COSV dans les environnement intérieurs sont très variables d'un composé à un autre et des différences de plusieurs ordres de grandeur peuvent être notées entre les études (Garcia-Jares *et al.*, 2009 et les références associées). Parmi les composés les plus concentrés sont distingués les phtalates pour lesquels des concentrations dans l'air de plusieurs centaines de ng.m^{-3} sont rapportées, de même que des concentrations de plusieurs centaines de $\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les poussières déposées au sol (Weschler et Nazaroff, 2008 et les références associées). Les niveaux de PBDE recensés dans l'air intérieur de 20 logements américains (Allen *et al.*, 2007) sont plus faibles, de l'ordre de quelques centaines de pg.m^{-3} . Néanmoins, en raison des effets neurotoxiques suspectés sur le développement et sur le système endocrinien, l'exposition à ces retardateurs de flamme est non négligeable du point de vue sanitaire.

Polluants physiques

D'après la campagne nationale menée par l'OQAI sur la qualité de l'air dans les logements français pour la période 2003-2005, la médiane des concentrations en particules est de $19,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et de $31,3 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les PM_{10} . Dans les 5 % des logements les plus pollués, des concentrations de $133 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les $\text{PM}_{2,5}$ et de $182 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour les PM_{10} ont été observées (OQAI, 2006).

Des niveaux de concentration très variables en PM_{10} ont été mesurés dans des bureaux de 9 pays européens. Ces concentrations se situent autour de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ au Royaume-Uni et en Norvège mais peuvent atteindre jusqu'à $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ et plus pour la Grèce et la République Tchèque. Des concentrations intermédiaires ($50-90 \mu\text{g.m}^{-3}$) sont observées pour la France, les Pays-Bas, la Finlande, l'Allemagne et le Danemark (Bluyssen *et al.*,

1996). Les concentrations en PM_{2,5} étudiées par Koistinen *et al.* (2001) dans le cadre de l'étude EXPOLIS en Finlande apportent par ailleurs un éclairage particulier sur le tabagisme. Les résultats de cette étude révèlent que la concentration moyenne des PM_{2,5} en air intérieur est environ 2,5 fois plus élevée en présence d'un fumeur (20,8 µg.m⁻³ contre 8,2 µg.m⁻³). De plus, il a été observé que les concentrations moyennes et médianes mesurées à l'intérieur des logements des non fumeurs sont plus faibles que les concentrations extérieures. Enfin, les politiques d'interdiction du tabagisme dans les lieux publics montrent leur efficacité, puisqu'il a été observé une forte réduction des niveaux de PM_{2,5} (de 70 à 99 %) après l'entrée en vigueur de cette réglementation (Waring et Siegel, 2007).

A contrario des polluants chimiques, l'ANSES n'a pas établi de VGAI pour les expositions aiguës et chroniques aux particules. En revanche, des recommandations visant à respecter les valeurs guides de l'OMS pour la qualité de l'air intérieur (25 µg.m⁻³ pour les PM_{2,5} et 50 µg.m⁻³ pour les PM₁₀ sur 24h et 10 µg.m⁻³ pour les PM_{2,5} et 20 µg.m⁻³ pour les PM₁₀ sur le long terme) ont été proposées comme cibles sanitaires à atteindre pour protéger la santé des personnes (ANSES, 2009). D'un point de vue réglementaire, il n'existe à ce jour aucune valeur limite pour les niveaux de particules en air intérieur car les recommandations de l'ANSES n'ont aucune portée légale.

En ce qui concerne le radon, la localisation des bâtiments est cruciale, puisque seules certaines régions sont concernées par ce polluant. D'après la campagne pilote de l'OQAI, la moitié des logements étudiés présentent des teneurs faibles en radon. Cependant, dans 5 % des cas, les concentrations dépassent les 200 Bq.m⁻³ dans les pièces de sommeil (OQAI, 2006).

Polluants biologiques

La moitié des logements ont des teneurs en allergènes de chats et de chiens inférieures à la limite de quantification (0,18 et 1,02 ng.m⁻³ respectivement) et des teneurs en allergènes d'acariens de l'ordre de 2 ng.m⁻³. Seuls 5 % des logements ont des concentrations supérieures à 2,8 ng.m⁻³ pour les allergènes de chats et supérieures à 1,8 ng.m⁻³ pour les allergènes de chiens (OQAI, 2006).

A.1.1.3. Ventilation dans les logements et phénomènes d'élimination

Si la ventilation peut parfois provoquer l'infiltration des contaminants extérieurs dans les bâtiments (Lawson *et al.*, 2011 ; Sundell *et al.*, 2011), elle reste dans la très grande majorité des cas un paramètre crucial d'élimination des polluants de l'air intérieur. Un taux de renouvellement d'air suffisant (en général supérieur à 0,5 h⁻¹) permet ainsi de réduire les concentrations des contaminants de l'air intérieur (Jenkins *et al.*, 2001 ;

Sundell *et al.*, 2011). Par ailleurs, le taux de ventilation conditionne également le temps de résidence des polluants dans la pièce (Sørensen *et al.*, 2002).

En milieu résidentiel, les conditions de ventilation sont généralement de l'ordre de 1 à 0,5 h⁻¹, pour les logements existants et les logements neufs, respectivement (Indoor Air Quality Handbook, 2001). En d'autres termes, cela signifie que le volume d'air de la pièce est intégralement renouvelé toutes les 1 à 2 heures.

La nécessité de répondre aux exigences d'efficacité énergétique des bâtiments conduit actuellement à réduire considérablement les taux de renouvellement d'air dans les logements (Weschler, 2009). Par la mise en place de standards et de prescriptions, les autorités en charge de la santé publique ont donc pour objectif de garantir des conditions de ventilation suffisantes. Le standard américain établi par l'ASHRAE permettant d'assurer une qualité de l'air acceptable (*American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers*) prescrit ainsi des valeurs de ventilation minimales en fonction de la surface de la pièce, du nombre d'occupants et de sa fonction (ASHRAE Standard 62.1-2010, 2010). En France, l'aération est une obligation légale, puisque l'arrêté du 24/03/1982 (paru au J.O. du 27 mars 1982 et modifié le 28/10/1983, paru au J.O. du 15 novembre 1983) précise les dispositions relatives à l'aération des logements construits après 1982. Cet arrêté réaffirme le principe d'une ventilation générale et permanente, instauré dès 1969 et fixe des exigences réglementaires de renouvellement d'air en terme de débit d'extraction dans les pièces de service (cuisine, salle de bain, WC). 70% du parc de logements français possède un dispositif de ventilation naturelle ou de ventilation mécanique contrôlée (VMC). Les dispositifs de VMC apparaissent plus particulièrement dans les logements individuels récents. Plus de 21% des logements ne possèdent pas de système de ventilation particulier. De très grandes disparités sont par conséquent observées en termes de taux de renouvellement d'air (Lucas *et al.*, 2009).

Les résultats de l'étude du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) (Lucas *et al.*, 2009) montrent ainsi qu'une très large majorité de logements ne respecte pas les valeurs minimales de référence (i.e. les valeurs réglementaires à partir de 1982) en termes de débits totaux moyens. Les mesures réalisées sur les systèmes de VMC montrent de nombreux dysfonctionnements, rendant les dispositifs inefficaces à cause d'une conception inadéquate du bâtiment (par exemple par l'absence de bouche d'extraction dans des pièces de service) ou d'une installation défectueuse (Lucas *et al.*, 2009). Une étude du confinement des pièces de sommeil a également été réalisée par des mesures de CO₂, indicateur communément utilisé pour évaluer la qualité de l'air intérieur de chambres à coucher (Collignan *et al.* 2003). Les résultats sont très hétérogènes, avec des débits médians de renouvellement d'air de 18 m³.h⁻¹ en période nocturne, ce qui, pour une pièce de 30 m³ (12 m² au sol) correspond à un taux de

renouvellement d'air de $0,6 \text{ h}^{-1}$. Dans 25 % des pièces de sommeil, les débits de renouvellement sont inférieurs à $10 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$, correspondant à des renouvellements d'air inférieurs à $0,33 \text{ h}^{-1}$ pour une pièce de 30 m^3 .

En complément des systèmes de ventilation naturelle et contrôlée, qui ont une forte influence sur la concentration des polluants dans le compartiment air (Salthammer et Bahadir 2009 ; Sundell *et al.*, 2011), les mécanismes d'exfiltration peuvent également contribuer à l'amélioration de la qualité de l'air intérieur. Ce terme regroupe les défauts d'étanchéité de l'enveloppe du bâtiment et la perméabilité des ouvrants (fenêtres, portes) (Akoua, 2004). L'importance de ces mécanismes dépend fortement des conditions climatiques extérieures, en particulier de la vitesse du vent (Koffi, 2009).

Des réactions chimiques altérant significativement la nature et les concentrations présentes dans l'air intérieur peuvent par ailleurs avoir lieu et former des produits secondaires, parfois plus toxiques que leurs précurseurs (Sørensen *et al.*, 2002). Différents types de dégradations sont communément distinguées : la dégradation par photolyse directe, largement limitée par la filtration de la lumière solaire par les vitrages (Matoba *et al.*, 1998), la dégradation par hydrolyse (Weschler, 2011) et l'oxydation par des espèces très réactives de type ozone ou composés radicalaires (Nazaroff et Weschler, 2004 ; Destailats *et al.*, 2006 ; Sarwar et Corsi, 2007).

Les phénomènes de sorption des composés sur les parois de la pièce (murs, sol, plafond, mobilier) (*sink effet* en anglais) peuvent également réduire les concentrations mesurées dans le compartiment air ou dans les poussières (Tichenor, 1991 ; Sparks, 1992 ; Nazaroff et Weschler, 2004). En effet, les surfaces disponibles jouent le rôle de « puits » en adsorbant les polluants qui peuvent ensuite être réémis par désorption, en particulier à l'occasion d'une modification des conditions expérimentales, notamment de température (Uhde et Salthammer, 2006). Le processus de sorption dépend du polluant, de sa concentration et de la nature des surfaces sur lesquelles il est susceptible d'être adsorbé. Il a par ailleurs été démontré que les mécanismes d'adsorption étaient favorisés pour les composés dont les points d'ébullition sont élevés et pour les composés polaires (Salthammer et Bahadir, 2009). Cette voie d'élimination des composés de l'air n'est cependant que temporaire car une remobilisation à plus ou moins long terme est possible dès que les conditions y sont favorables, entraînant alors une réexposition des occupants

Enfin, les aérosols (particules en suspension) ont la particularité de pouvoir s'éliminer du compartiment air par sédimentation (Nazaroff, 2004 ; He *et al.*, 2005). Les vitesses de ce dépôt sont fortement influencées par la configuration de la pièce et par ses conditions aérauliques (Zhao et Wu, 2007) mais également par la taille des particules (He *et al.*, 2005). Comme pour les phénomènes de sorption, ce processus est temporaire

car les particules peuvent être remises en suspension par la ventilation ou l'activité des occupants (Thatcher *et al.*, 1995).

A.1.2. Les pesticides à usage domestique

Un pesticide est un agent chimique ou biologique permettant de lutter contre les organismes nuisibles (insectes, moisissures, végétaux...) par différents mécanismes d'action. Deux types d'usage sont habituellement distingués pour les pesticides : d'une part les usages agricoles, pour lesquels les produits utilisés sont appelés « produits phytopharmaceutiques » et d'autre part, les usages non agricoles, qui peuvent être très variés (Figure 8). Ces derniers concernent l'entretien des jardins des particuliers, des espaces verts, des voiries, des réseaux ferrés, des réseaux autoroutiers et des sites industriels. Enfin, certaines substances à visée antiparasitaire humaine et animale peuvent également être classées parmi les pesticides. Il est important de noter que les substances actives entrant dans la composition des préparations commerciales des produits phytopharmaceutiques et biocides peuvent être identiques, en fonction des organismes nuisibles ciblés et de la réglementation.

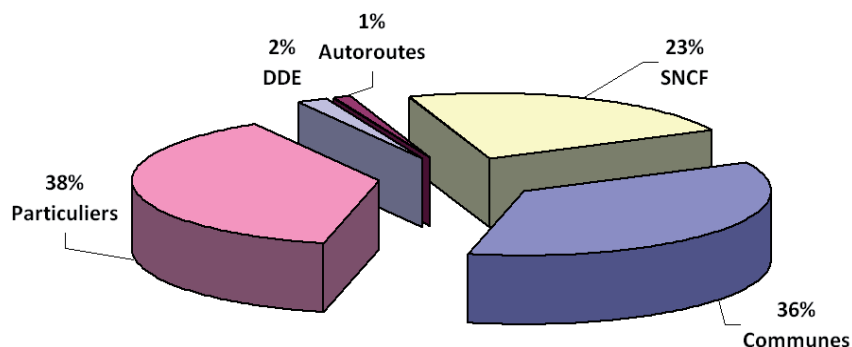


Figure 8 : Usages non agricoles des pesticides en Poitou-Charentes en 2005 (d'après FREDON/GRAP Poitou-Charentes)

Dans les usages des particuliers, on peut distinguer une utilisation de pesticides par les jardiniers amateurs, mais également l'application de substances pesticides directement dans l'habitat. Dans ce dernier cas, le terme « biocides » est communément employé.

Les produits biocides tels que définis dans l'annexe V de la directive européenne 98/8/CE (directive 98/8/CE), dite « Directive Biocides » sont les produits antiparasitaires, désinfectants, algicides, fongicides et tous les produits de protection contre les organismes nuisibles des matériaux et de l'habitat.

Au sens de cette directive, il existe 23 types de produits (TP) biocides, répartis en quatre grandes familles :

- les désinfectants et produits biocides généraux : TP 1 à 5 (produits de désinfection liés à l'hygiène humaine ou vétérinaire, désinfection de l'eau de boisson...)
- les produits de protection : TP 6 à 13 (produits de protection du bois, produits de protection des liquides utilisés dans les systèmes de refroidissement, produits antimoisissures...)
- les produits antiparasitaires TP 14 à 19 (rodenticides, insecticides, répulsif ou appâts...)
- les autres produits biocides TP 20 à 23 (produits antisalissures)

Cette étude vise en priorité les produits de la catégorie 18, qui rassemble les insecticides, les acaricides et les produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes, c'est-à-dire les produits biocides à action pesticide.

Les différentes études qui ont été spécifiquement consacrées aux pesticides dans les atmosphères intérieures (Lewis *et al.*, 1988 ; étude NOPES – Whitemore *et al.* 1994 ; Mukerjee *et al.*, 1997 ; étude MNCPEs – Quackenboss *et al.*, 2000 ; HABIT'AIR, 2006 ; Atmosph'Air, 2006...) ont montré que les niveaux de concentrations des résidus de pesticides retrouvés dans les logements sont généralement plus élevés qu'en atmosphère extérieure. Ces pesticides peuvent avoir une origine « endogène », consécutive à un traitement dans le logement (Lu et Fenske, 1998 ; Ramesh *et al.*, 2001 ; Stout II et Mason, 2003 ; Leva *et al.*, 2009 ; Berger-Preiss *et al.*, 2009) ou à des matériaux de construction (Schenk *et al.*, 1997 ; Horn *et al.*, 2003 ; Müller *et al.*, 2003). Leur origine peut également être « exogène », suite à une migration des résidus présents dans l'air extérieur (Lu *et al.*, 2000 ; Lemley *et al.*, 2002).

A.1.2.1. Les substances actives utilisées pour des usages domestiques

D'après l'Observatoire des Résidus des Pesticides (ORP), les biocides les plus largement utilisés sont les insecticides, qui représentent plus de 75 % des pesticides domestiques (ORP, 2009).

Les familles d'insecticides utilisées en intérieur ont généralement un mode d'action impactant le système nerveux des insectes (Temple et Smith, 1989 ; Coats, 1990). Ces substances neurotoxiques provoquent une hyperexcitation neuronale par contact, ingestion ou inhalation, entraînant une mort rapide de l'insecte. Leur spécificité envers les insectes n'est cependant pas toujours totale. Certains insecticides montrent ainsi une action sur d'autres animaux et notamment les mammifères. De plus, ces insecticides partagent des mécanismes d'action similaires, de sorte que l'exposition simultanée à

plusieurs d'entre eux peut entraîner un effet de cumul de l'exposition (Dellarco, 2009). De nombreuses études ont montré que l'utilisation des pesticides pouvait entraîner des effets non négligeables sur la santé humaine, en particulier un risque accru de cancer (Zheng *et al.*, 2002 ; Bassil *et al.*, 2007 ; Rudent *et al.*, 2007 ; Lyons et Watterson, 2010 ; Turner *et al.*, 2010).

Les préparations commerciales de produits insecticides ne sont généralement pas uniquement composées de la (ou des) substance(s) active(s), c'est-à-dire du (des) pesticide(s), qui sont sélectionnés en fonction de leurs capacités d'action contre la famille d'insectes visée. De nombreux additifs tels que les solvants (mélanges d'hydrocarbures) et les adjuvants de formulations ou synergisants, sont ajoutés afin de renforcer l'activité insecticide du produit ou de faciliter l'épandage par l'utilisateur. Dans les études sur les insecticides, ce sont néanmoins les molécules actives qui sont étudiées en priorité, en raison des risques sanitaires qu'elles représentent. Certaines substances actives sont d'origine naturelle, comme par exemple le pyrèthre, extrait des plantes appartenant au genre des *chrysanthemum*. La plupart des insecticides couramment utilisés sont cependant des molécules organiques de synthèse, parmi lesquels quatre grandes familles sont communément distinguées : les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyrèthrinoïdes.

Organochlorés

Les organochlorés (OC), tels que le DDT et le lindane, ont été la première famille de pesticides organiques utilisée (Bouvier, 2005). Le spectre d'action de ces molécules étant très large, les organochlorés ont été abondamment appliqués, réduisant progressivement leur efficacité, et obligeant ainsi les utilisateurs à augmenter les doses épandues. Si ces molécules ont une très faible toxicité envers les mammifères, elles sont en revanche très persistantes et s'accumulent dans la chaîne alimentaire (phénomène de bioaccumulation). La plupart des OC sont d'ailleurs classés par la convention de Stockholm comme Polluants Organiques Persistants. D'autre part, bon nombre de ces molécules sont référencées comme potentiellement cancérigènes (groupe 2B) par l'IARC (*International Agency for Research on Cancer*) (IARC, 1991) et ont montré qu'elles pouvaient agir comme des promoteurs de tumeurs (Hansen et Matsumara, 2001). L'ensemble de ces risques a par conséquent conduit à l'interdiction de la plupart de ces molécules en France et en Europe pour les usages agricoles et domestiques (Règlement n° 850/2004 du Conseil et du Parlement Européen).

Organophosphorés

Les composés organophosphorés (OP), développés pour remplacer les organochlorés jugés trop persistants, montrent une spécificité moindre envers leurs cibles, entraînant

une toxicité accrue pour les mammifères, et en particulier les hommes (Vermaire *et al.*, 2003). La plupart des organophosphorés sont peu rémanents dans l'environnement car rapidement hydrolysés, à l'exception des composés aromatiques et des dérivés soufrés qui sont plus persistants (Bouvier, 2005). Du fait de leurs propriétés lipophiles, leur ingestion peut provoquer une accumulation dans les graisses (PERSAN, 2010). La voie alimentaire semble donc être une source privilégiée de contamination des individus. L'usage répété de pesticides organophosphorés semble par ailleurs augmenter de façon significative le risque de lymphome (Waddell *et al.*, 2001), même si peu de pesticides organophosphorés sont effectivement référencés comme cancérigènes avérés ou suspectés par l'IARC. Seul le dichlorvos est classé en catégorie 2B (cancérigène suspecté) par l'IARC. Enfin, des effets neurotoxiques et immunotoxiques sont possibles à long terme (Abou-Donia, 2003).

Carbamates

Les carbamates (Figure 9) sont peu persistants et ont un faible potentiel d'accumulation dans la chaîne alimentaire.

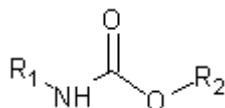


Figure 9 : Structure générale des carbamates

Leur usage s'est réduit ces dernières années au profit des pyréthrinoïdes (CDC, 2009). Zheng *et al.* (2001) ont noté une augmentation du risque de lymphome non-Hodgkinien chez les agriculteurs utilisant cette famille de pesticides. Toutefois, aucune de ces molécules n'est classée cancérigène par l'IARC (l'aldicarbe et le carbaryl sont classés en catégorie 3, soit inclassables).

Pyréthrinoïdes

Dérivés synthétiques de la molécule naturelle de pyrèthre, les pyréthrinoïdes sont des insecticides de dernière génération. Ils sont considérés comme peu persistants et présentent une toxicité aiguë plus faible que les autres familles de pesticides (CDC, 2009). Deux types de pyréthrinoïdes de synthèse sont communément distingués : les pyréthrinoïdes de type I (ne possédant pas de groupement cyanure) et les pyréthrinoïdes de type II (possédant un groupement cyanure) (Figure 10).

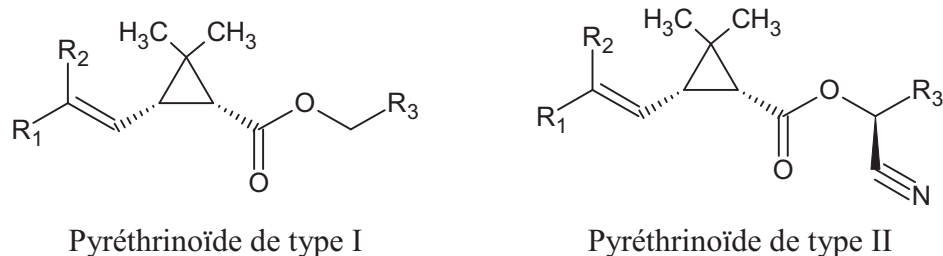


Figure 10 : Structure générale des pyréthriñoïdes de type I et II

Les pyréthriñoïdes sont très utilisés en agriculture et pour des usages domestiques (ATSDR, 2003) mais également pour la démoustication à grande échelle (Sinapayel, 2006). Cette classe de composés fait actuellement partie des insecticides les plus couramment utilisés pour la lutte contre les parasites dans les logements (Lecomte, 2005 ; Bekarian *et al.*, 2006 ; Feo *et al.*, 2010 ; Hahn *et al.*, 2010 ; Horton *et al.*, 2010). Ces molécules tendent en effet à remplacer les pesticides organochlorés et organophosphorés du fait de leur plus faible toxicité (CDC, 2009 ; Horton *et al.*, 2010), mais également de leur moindre volatilité, qui limite par conséquent les risques d'inhalation. D'après l'étude de Williams *et al.* (2008), à la fois la fréquence de détection et les concentrations en perméthrine dans l'air intérieur des logements de la cohorte mère-enfant CCCEH ont ainsi augmenté entre 2000 et 2006 alors que simultanément, les niveaux de chlorpyrifos et de diazinon, deux pesticides organophosphorés, diminuaient.

Les pyréthriñoïdes sont des insecticides de contact, qui agissent sur le système nerveux central de l'insecte (Coats, 1990 ; Vijverberg et van den Bercken, 1990 ; Ray et Fry, 2006). Leur mécanisme d'action est centré sur les canaux sodium voltage dépendant, responsable de la phase de dépolarisation des potentiels d'action sur les cellules nerveuses, entraînant la perturbation de la transmission synaptique (Soderlund *et al.*, 2002, 2012). Une exposition aiguë peut donc entraîner des effets neurologiques généralement réversibles. Les pyréthriñoïdes de type I conduisent des symptômes de type tremblements, agressivité, prostration and température corporelle élevée (appelé T-syndrome) tandis que les pyréthriñoïdes de type II entraînent une hypersalivation, des crises d'épilepsie, des mouvements involontaires, une paralysie (CS-syndrome) (Coats, 1990).

En raison d'une élimination urinaire et biliaire rapide, la toxicité des pyréthriñoïdes est considérée comme limitée (Soderlund *et al.*, 2002). Ces modes de détoxification sont induits par une dégradation métabolique rapide par hydrolyse de la liaison ester, oxydation de différents sites et par des réactions de conjugaison augmentant la solubilité des métabolites dans l'eau (Leng *et al.*, 1999). Enfin, les effets à long terme ne semblent pas être amplifiés par des expositions répétées (ATSDR, 2003).

Malgré ces résultats rassurants, les effets sur la santé humaine restent encore controversés (Kolaczinski and Curtis, 2004 ; Feo *et al.*, 2010) et des impacts sanitaires significatifs ont été observés. Ainsi, des effets neurotoxiques sur le développement de l'embryon (Shafer *et al.*, 2005) et des atteintes du système immunitaire ont été observés (Rosenberg *et al.*, 1999). Le groupe de travail sur les perturbateurs endocriniens mis en place par l'Union Européenne en 2004 a également inclus les pyréthrinoïdes dans la liste des substances chimiques susceptibles d'interférer avec le système hormonal (Commission Européenne, 2004). Les femmes enceintes et les enfants sont donc des populations particulièrement à risque (ATSDR, 2003). Enfin, de nombreuses études ont montré un lien entre l'exposition aux pyréthrinoïdes et le développement de cancers (Shukla *et al.*, 2002 ; Ila *et al.*, 2008 ; Kocaman et Topaktas, 2009). Ainsi, la perméthrine et la cyperméthrine sont classées par l'agence américaine de protection de l'environnement comme cancérogènes possibles pour l'homme (US EPA RED, 2006a et 2006b).

A.1.2.2. Exposition de la population aux pesticides

Contrairement aux expositions professionnelles pour lesquelles une voie d'exposition particulière est en général privilégiée (Bouvier *et al.*, 2006), l'exposition de la population générale aux pesticides est caractérisée par la multiplicité des voies d'exposition : l'ingestion (directe ou indirecte), l'inhalation et le contact cutané (Moschandreas *et al.*, 2001). Cette exposition peut être qualifiée de chronique et ubiquitaire, du fait de la contamination généralisée de notre environnement (ANSES, 2010). Il semble cependant que la population générale soit essentiellement exposée aux pesticides dans l'habitat (Lewis *et al.*, 1988 ; Grey *et al.*, 2006). En effet, des résidus de pesticides sont retrouvés dans l'atmosphère intérieure des logements, mais également dans les poussières et sur les surfaces (Lewis *et al.*, 1994 ; Gordon *et al.*, 1999 ; Bouvier, 2005). D'autre part, la diversité et le nombre important de composés présents dans l'habitat (Obendorf *et al.*, 2006) suggère une exposition cumulée et un effet cocktail probable, dont les conséquences sanitaires sont encore difficiles à évaluer.

Au cours des dernières décennies, plusieurs études impliquant d'importantes cohortes ont été réalisées pour tenter d'évaluer les niveaux d'imprégnation de la population générale aux pesticides, dont la plupart concerne les Etats-Unis (Tableau 1). A ce jour, quelques rares études de cohortes sont recensées en France, parmi lesquelles le projet EXPOPE et les études ESCALE, Pélagie et ELFE.

EXPOPE (Bouvier, 2006) visait à évaluer l'exposition résidentielle de la population francilienne aux substances pesticides par des mesurages environnementaux dans les logements et des dosages de marqueurs biologiques. L'étude a été spécifiquement orientée sur l'exposition des enfants et de certains professionnels susceptibles d'être

particulièrement en contact avec des pesticides (vétérinaires, jardiniers, fleuristes). Les résultats montrent une prévalence des substances pyréthriinoïdes, malgré une présence encore importante des insecticides organophosphorés. L'étude ESCALE (Rudant *et al.*, 2007), ciblée sur l'épidémiologie uniquement, visait quant à elle à évaluer les risques de leucémie chez les enfants dont les mères avaient été exposées à des insecticides pendant leur grossesse. Cette étude a montré une association significative entre l'application d'insecticides ménagers pendant la grossesse et le risque de cancer chez l'enfant. L'étude Pélagie (Chevrier *et al.*, 2011) a estimé les niveaux d'imprégnation d'une cohorte de femmes enceintes de la région Bretagne à différents pesticides agricoles et non agricoles par des dosages urinaires uniquement. Cette étude avait pour objectif d'évaluer l'impact des expositions à différents contaminants chimiques environnementaux (perturbateurs endocriniens) sur le développement intra-utérin et le développement de l'enfant. Un retard de croissance intra-utérine a ainsi été mis en évidence suite à des expositions à l'atrazine pendant la grossesse. Enfin, l'étude ELFE (Vandentorren *et al.*, 2011) est consacrée au suivi de 20 000 enfants, de la naissance à l'âge adulte et aborde les différents aspects de leur développement sous l'angle des sciences sociales, de la santé et de la santé-environnement. Les résultats pour les pesticides ne sont pas encore publiés, mais devraient également apporter des données supplémentaires sur le cas français.

Le suivi des niveaux d'exposition peut être réalisé par mesurages environnementaux dans les logements et les lieux de vie (air, poussières, sols, essuyage des surfaces, eau potable, aliments), par mesurages personnalisés (air, alimentation, essuyage des mains) et/ou par dosages dans les milieux biologiques (recherche de marqueurs biologiques dans le sang, les urines, les cheveux...). Le dosage des métabolites dans les milieux biologiques permet une évaluation intégrée de la dose totale/interne d'exposition, complémentaire de l'approche des mesures environnementales et personnalisées, qui permettent quant à elles une première approche pour distinguer la contribution relative de chaque voie d'exposition. Même s'il est plus simple de mettre en place une collecte d'échantillons d'urine, les prélèvements sanguins ont un avantage considérable : ce ne sont pas les métabolites mais le composé-parent qui peut être directement mesuré. Il n'est donc pas nécessaire de réaliser une correction pour obtenir la dose effectivement absorbée et disponible dans le corps (Whyatt *et al.*, 2003).

Tableau 1 : Etudes de cohortes pour l'évaluation des niveaux d'imprégnation de la population générale aux substances pesticides (Etats-Unis)

Etude	Période d'étude	Sites d'étude	Pesticides recherchés	Sujets ou logements étudiés	Echantillonnage	Exposition
NOPEs Non-Occupational Pesticide Exposure Study <i>Withemore et al., 1994</i>	1986-1988 (printemps, été, hiver)	Jacksonville, Floride et Springfield/Chicopee, Massachusetts	23 insecticides (13 OC, 5 OP, 3 pyréthrinoides et 2 carbamates) 1 désinfectant 4 fongicides 4 herbicides	309 sujets	Air intérieur / extérieur Mesurage d'air personnalisé Mains Poussières Alimentation (questionnaire) / eau	Evaluation de l'exposition totale (inhalation, ingestion directe et indirecte, contact cutané) Evaluation de l'exposition cutanée et respiratoire lors d'application de biocides
NHEXAS-AZ National Human Exposure Survey – Arizona <i>Gordon et al., 1999 ; Robertson et al., 1999 ; Moschandreas et al., 2001</i>	1995-1998	Arizona (frontière Mexicaine)	4 insecticides (Chlorpyrifos (OP), diazinon (OP), malathion (OP) et carbaryl (carbamate)) Prélèvement passif dans l'air: 29 insecticides (25 OC, 2 OP, 2 pyréthrinoides) et 3 herbicides (<i>Gale et al., 2009</i>)	300 sujets	Air intérieur / extérieur Mains Poussières Sol extérieur Alimentation / eau Fluides biologiques (sang, urines)	Evaluation de l'exposition totale (inhalation, ingestion directe et indirecte, contact cutané) Pas de corrélation entre l'exposition et les caractéristiques démographiques de population
NHEXAS-MD National Human Exposure Survey – Maryland <i>Pang et al., 2002 ; MacIntosh et al., 2001</i>	1995-1996	Maryland	Chlorpyrifos (OP)	80 sujets	Air intérieur Poussières Sols Alimentation	Evaluation de l'exposition totale (inhalation, ingestion directe et indirecte, contact cutané) Voie d'exposition prédominante : Inhalation en air intérieur
MNCPES Minnesota Children's Pesticide Exposure Study <i>Quackenboss et al., 2000 ; Freeman et al., 2001 ; Adgate et al., 2000 ; 2001 ; Clayton et al., 2003</i>	Été 1997	Minnesota (une zone urbaine et une zone rurale)	14 insecticides (4 OP, 8 OC, 2 pyréthrinoides) et 4 herbicides	102 enfants (3-12 ans) 72 en zone urbaine et 30 en zone rurale	Air intérieur / extérieur Mesurage d'air personnalisé Mains Poussières Surfaces Sols Alimentation / eau Fluides biologiques (urines)	Evaluation de l'exposition Comparaison des expositions urbaine vs. rurale Enquête sur le stockage et les utilisations des pesticides ménagers et sur les activités des enfants
CCCEH Columbia Center for Children's	1998-2004	New York City (Manhattan et	26 pesticides (5 OP, 2 carbamates, 3 pyréthrinoides, 13 OC et 2 fongicides) pour les mesurages d'air personnalisés	230 femmes enceintes et leur nouveau-né	Air intérieur Mesurage d'air personnalisé Fluides biologiques (sang	Minorités afro-américaines et dominicaines Caractéristiques des logements

Environmental Health Whyatt et al., 2002 ; 2003 ; 2007 ; Williams et al., 2008	Bronx)	9 insecticides (4 OP, 3 carbamates et 2 pyréthrinoides) pour l'air intérieur 29 composés dans les échantillons biologiques (9 OP, 3 carbamates, 2 pyréthrinoides, 6 herbicides, 3 fongicides, 1 répulsif et 5 métabolites)	des femmes et cordon ombilical)	Enquête sur les utilisations des pesticides ménagers Fortes corrélations entre les concentrations mesurées chez la mère et dans le cordon ombilical
CTEPP Children's Total Exposure to Persistent Pesticides and Other Persistent Organic Pollutants Wilson et al., 2004 ; 2007 ; Morgan et al., 2005 ; 2007 ; Starr et al., 2008	Caroline du Nord et Ohio	14 insecticides (10 OC, 2 OP, 2 pyréthrinoides), 4 herbicides, 1 fongicide + 2 métabolites urinaires	Air intérieur / extérieur Mains Poussières Surfaces Sol extérieur Alimentation / eau Fluides biologiques (urine)	Evaluation de l'exposition totale (inhalation, ingestion directe et indirecte, contact cutané) + doses internes d'exposition par dosage des métabolites Enquête sur les activités des enfants
NHANES National Health and Nutrition Evaluation Survey CDC, 2009 et tables mises à jour en 2011	Etats-Unis	2 fongicides, 6 herbicides (+4 métabolites), 3 carbamates (+1 métabolite), 14 OC, 12 métabolites d'OP et 5 métabolites de pyréthrinoides	Fluides biologiques (sang, urines)	Base de données complète sur l'exposition totale de la population américaine aux polluants de l'environnement Spécificités des groupes démographiques
CPES Children's Pesticide Exposure Study Lu et al., 2006a , 2006b	Seattle (état de Washington)	5 métabolites de pyréthrinoides	Fluides biologiques (urines)	Evaluation de la dose interne d'exposition Introduction contrôlée d'un régime alimentaire biologique Enquête sur les applications de pesticides ménagers
PEPCOT Pesticide Exposures of Preschool Children Over Time Wilson et al., 2010	Caroline du Nord	Chlorpyrifos (OP), diazinon (OP), 1 fongicide, 1 herbicide et 2 métabolites	Air intérieur / extérieur Sol extérieur Mains Poussières Surfaces Sols Alimentation / lait maternel Fluides biologiques (urines)	Evaluation de l'exposition totale (inhalation, ingestion directe et indirecte, contact cutané) Doses d'exposition significativement plus élevées pour les enfants les plus jeunes Enquête sur les applications de pesticides ménagers

OP : Organophosphoré OC : Organochloré

Exposition par ingestion

La voie alimentaire est en général assez bien documentée grâce aux analyses des prélèvements d'eau potable et de produits d'alimentation (fruits et légumes notamment) (Drouillet-Pinard *et al.*, 2010 ; Lu *et al.*, 2010 ; Nougadère *et al.*, 2011). En complément, des dosages de métabolites sont parfois réalisés dans le sang ou les urines (Adgate *et al.*, 2001 ; Whyatt *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2006). L'exposition par ingestion directe (consommation de boissons et alimentation) est distinguée de la voie alimentaire indirecte qui concerne l'ingestion accidentelle. Cette dernière touche principalement les enfants dont les comportements de contact main-bouche sont fréquents (Freeman *et al.*, 2001 ; Xue *et al.*, 2007). Les résidus de pesticides présents dans les poussières ou sur les surfaces (surfaces de jeux, etc.) sont donc souvent étudiés. Les protocoles de prélèvements sont variables suivant les études : essuyage des surfaces, aspiration des poussières, analyse des résidus présents sur les mains, ou encore simple pression d'un tampon de prélèvement pour simuler la reptation d'un enfant au sol (Lewis *et al.*, 1994 ; Quackenboss *et al.*, 2000 ; Lu *et al.*, 2004).

Selon le rapport du National Research Council (NRC), la principale voie d'exposition de la population générale aux pesticides est l'alimentation (NRC, 1993). Ceci est particulièrement vrai pour les enfants (Curl *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2006a), du fait de leur faible poids corporel et de leur régime alimentaire particulier, contenant une large proportion de légumes et de fruits. Une étude de la Commission Européenne datant de 2008 a effectivement montré que près de la moitié des fruits, légumes et céréales disponibles dans l'Union Européenne contenait des résidus de pesticides (Commission Européenne, 2008). D'autres études de cohorte réalisées aux Etats-Unis soulignent aussi l'influence du régime alimentaire sur les niveaux de contamination des individus (étude NOPES – Whitemore *et al.*, 1994, étude MNCPEs – Clayton *et al.*, 2003, étude CTEPP – Morgan *et al.*, 2005). Des variations saisonnières observées sur les niveaux de contamination ont été attribuées aux variations du régime alimentaire en fonction de la période de l'année (Macintosh *et al.*, 2001). Enfin, les concentrations médianes et moyennes des métabolites urinaires de pesticides organophosphorés ont été observées à des niveaux significativement plus faibles chez les enfants ayant suivi un régime alimentaire biologique par rapport à ceux ayant suivi un régime alimentaire conventionnel (Curl *et al.*, 2003 ; Lu *et al.*, 2006a).

Le fait que l'exposition alimentaire aux pesticides reste à ce jour la voie la plus documentée (ANSES, 2010) tend à en faire la voie prédominante. Toutefois, il est nécessaire de réaliser des investigations plus poussées afin d'évaluer la contribution des autres voies d'exposition qui sont susceptibles d'être également non négligeables. Ainsi, quelques travaux comme l'étude CCCEH (Lu *et al.*, 2006b ; Williams *et al.*, 2006) montrent une baisse significative de l'exposition totale lorsque l'utilisation des

pesticides ménagers est réduite (par exemple par la mise en place de solutions visant à faire une utilisation plus raisonnée des pesticides ménagers : application par des professionnels).

Exposition par inhalation

A la fois la contamination de l'air extérieur et de l'air intérieur contribuent à la dose totale d'exposition par inhalation. Il existe à ce jour de très nombreuses études sur les niveaux de concentrations des pesticides dans l'air extérieur (Scheyer *et al.*, 2005, 2007 ; Yusa *et al.*, 2009 ; Gouin *et al.*, 2008 ; Coscolla *et al.*, 2010). Elles sont complétées par des études internationales recensant les niveaux de contamination dans l'atmosphère des logements et dans les poussières (étude NOPES – Whitmore *et al.*, 1994 ; étude NHEXAS – Gordon *et al.*, 1999 ; campagne pilote de l'OQAI - INERIS, 2001 ; Lemley *et al.*, 2002 ; étude MNCPEP – Clayton *et al.*, 2003 ; projet EXPOPE – Bouvier, 2005 ; étude CTEPP – Morgan *et al.*, 2005 ; Starr *et al.*, 2008 ; projet Atmosph'Air (2006) et étude HABIT'AIR (2006)).

Les études MNCPEP et NOPES (Whitmore *et al.*, 1994 ; Clayton *et al.*, 2003) ont montré que les concentrations déduites des mesurages d'air personnalisés étaient très corrélées aux concentrations mesurées en air intérieur pour la plupart des pesticides, alors qu'il n'existait pas de corrélation avec l'air extérieur, sauf pour l'atrazine et de diazinon (Clayton *et al.*, 2003). L'exposition par inhalation est donc très dépendante des concentrations dans l'air intérieur. Certaines études montrent même que l'inhalation peut être la voie principale d'exposition, dépassant l'exposition par voie alimentaire, en particulier pour les pesticides spécifiquement utilisés dans les atmosphères intérieures (Whitmore *et al.* 1994 ; Pang *et al.* 2002). La connaissance des niveaux de concentration en air intérieur est donc cruciale pour réaliser une évaluation satisfaisante de la dose d'exposition par inhalation.

Exposition par contact cutané

L'exposition par contact cutané est encore peu documentée à ce jour, probablement car sa contribution relative est supposée faible par rapport aux voies d'exposition par inhalation ou par ingestion (Pang *et al.*, 2002 ; Morgan *et al.*, 2007 ; Wilson *et al.*, 2007, 2010). L'exposition peut avoir lieu par contact avec des résidus présents sur des surfaces, lors de baignades dans des eaux polluées, par dépôt de particules sur la peau ou encore par absorption cutanée des vapeurs présentes dans l'atmosphère (Ngo *et al.*, 2010). Les comportements spécifiques des enfants en bas âge (jeux au sol, déplacements en rampant...) dans leurs lieux de vie peuvent favoriser cette voie d'exposition. Ce mécanisme est particulièrement vrai pour les pesticides à faible pression de vapeur saturante qui ont tendance à s'adsorber ou à se déposer sur les

surfaces. Les protocoles de prélèvement des échantillons permettant d'évaluer ce type d'exposition se rapprochent de ce qui a été présenté pour l'ingestion par contact main-bouche. Ainsi, l'évaluation des doses d'exposition peut être réalisée par :

- la collecte de poussières par aspiration (Lewis *et al.*, 1994 ; Lemley *et al.*, 2002 ; Wilson *et al.*, 2007)
- la mise en place de compresses sur le sol afin de collecter les pesticides adsorbés ou les particules sédimentées contenant des pesticides (Lemley *et al.*, 2002 ; principalement pendant l'épandage de produits : Fenske *et al.*, 1990 ; Matoba *et al.*, 2004)
- l'essuyage de surfaces diverses (meubles, sols, mains) pour évaluer la part transférable (Lewis *et al.*, 1994 ; Withemore *et al.*, 1994 ; Lu et Fenske, 1998 ; Gordon *et al.*, 1999 ; Quackenboss *et al.*, 2000 ; Lemley *et al.*, 2002 ; Bouvier *et al.*, 2006 ; Morgan *et al.*, 2007).

Quelque soit le mode de prélèvement retenu, il peut être complété par des prélèvements biologiques urinaires ou sanguins, afin d'observer l'effet de l'exposition sur l'imprégnation de l'individu (Clayton *et al.*, 2003 ; Williams *et al.*, 2006).

L'estimation du taux d'absorption des pesticides par la peau est nécessaire pour évaluer les doses d'exposition. Malheureusement, cette information est délicate à obtenir car elle dépend de nombreux facteurs, tels que l'âge du sujet, le type de peau, le site anatomique de contact, les éventuelles maladies ou dommages cutanés (Ngo *et al.*, 2010). De plus, la molécule d'intérêt a également une influence car sa taille, son hydrophobicité (mesurée par le coefficient de partage octanol-eau K_{ow}) et sa polarité sont des facteurs déterminants de la pénétration de la substance au travers de la peau. Enfin, le médium véhiculant la substance active (eau, air, formulation commerciale) est également un facteur décisif (Ngo *et al.*, 2010). Ces lacunes dans la connaissance des taux d'adsorption rendent par conséquent l'évaluation des doses d'exposition par contact cutané encore incertaine à ce jour.

L'étude réalisée par Gordon *et al.* (1999) suggère néanmoins que la pénétration cutanée des COSV peut être une voie d'exposition résidentielle importante. L'étude de Fenske *et al.* (1990) montre également que l'exposition par contact cutané représenterait 68 % de la dose totale absorbée pour un enfant de 9 kg exerçant une activité au contact du sol après l'application d'un traitement pesticide à 0,5 % de chlorpyrifos. D'après ces auteurs, cette voie d'exposition serait donc supérieure à l'exposition par inhalation. Bouvier *et al.* (2006) a par ailleurs constaté que l'exposition par contact cutané était significativement plus élevée en population générale comparée à celle des travailleurs susceptibles d'être exposés professionnellement (jardiniers, fleuristes, vétérinaires). Les concentrations retrouvées sur les mains des sujets exposés professionnellement étaient

en effet moindres, probablement du fait de leurs habitudes d'hygiène plus strictes en période d'activité (lavage fréquent des mains, port de gants...).

Voie d'exposition prédominante

En l'état actuel des connaissances, il semble difficile de conclure de manière définitive et générale quant à la prédominance d'une voie d'exposition aux substances pesticides. En effet, il existe des biais méthodologiques et analytiques qui peuvent mettre en avant une voie particulière. D'autre part, les contributions relatives des différentes voies d'exposition dépendent largement des substances actives considérées, à la fois du fait de leurs propriétés physico-chimiques (partition gaz-particule, adsorption sur les surfaces...), de leur usage (phytopharmaceutique ou biocide) et de leur mode d'application (épandages aériens, sprays, gels, spirales ...). Il existe également une très large variabilité inter-individu induite par les habitudes personnelles (régime alimentaire, mode de vie), le type de logement et la proximité de terres cultivées.

Certains pesticides ou familles de pesticides ont cependant des voies d'exposition privilégiées. C'est le cas par exemple des pyréthrianoïdes pour lesquelles l'exposition résidentielle (inhalation + contact cutané + ingestion accidentelle) est significativement plus importante que l'exposition par voie alimentaire directe (Lu *et al.*, 2006b), du fait de l'utilisation importante de ces substances actives pour la lutte contre les nuisibles dans l'habitat.

Pour d'autres familles de pesticides, comme les herbicides organochlorés (2,4-D - Wilson *et al.*, 2010), les organophosphorés (malathion, chlorpyrifos - Gordon *et al.*, 1999 ; Clayton *et al.*, 2003) et les carbamates (carbaryl - Gordon *et al.*, 1999), il semble que l'exposition par ingestion alimentaire directe soit prédominante, du fait de leurs usages intensifs en agriculture. D'autres études montrent a contrario que les sources d'exposition aux insecticides organophosphorés (chlorpyrifos et diazinon) sont principalement résidentielles (Gordon *et al.*, 1999 ; Pang *et al.*, 2002). Enfin, les contributions des expositions par inhalation et ingestion semblent être équivalentes pour certains organophosphorés (chlorpyrifos et diazinon) et certains fongicides organochlorés (PCP) (Wilson *et al.*, 2010).

La plupart des études réalisées (Tableau 1) se sont spécifiquement concentrées sur l'évaluation des niveaux d'exposition pour les populations à risque telles que les enfants et les femmes enceintes (NRC, 1993). En raison de leur physiologie, ces groupes de population sont effectivement particulièrement sensibles aux pesticides, mais ont aussi des voies d'exposition spécifiques. C'est en particulier le cas des enfants, qui cumulent les risques d'ingestion, puisque leur régime alimentaire est particulièrement riche en fruits et légumes frais et que leurs jeux au sol favorisent le contact main-bouche. Par

ailleurs, le temps de séjour passé à l'intérieur des locaux est très important (études MNCPEs, CTEPP, CPES et PEPCOT). A ces facteurs comportementaux, il faut ajouter leur faible poids corporel, qui tend également à rendre les doses d'exposition plus importantes que chez les adultes.

A.1.2.3. Usages en atmosphère intérieure

L'évaluation de l'importance, de la nature et de la fréquence des utilisations domestiques (habitat et jardins) de produits pesticides par la population française est peu documentée. Ainsi, il n'existe à ce jour aucune donnée publique relative aux volumes des ventes des produits biocides à action pesticide en France (ANSES, 2010). Toutefois, certaines études ont permis d'évaluer la part des pesticides appliqués pour des usages domestiques à environ 10 % des utilisations totales de pesticides (Mandin, 1999 ; Kiely *et al.*, 2004). Parmi les études détaillées recensant les comportements et les types d'usage des pesticides dans la population générale, seules l'étude épidémiologique EXPOPE (Bouvier, 2005) et l'étude sociologique CNAM-IHIE réalisée sur la cohorte SU.VI.MAX (Lecomte, 2005) permettent de réaliser une évaluation précise des utilisations des pesticides ménagers en France. Cette évaluation reste néanmoins parcellaire du fait de la représentativité réduite des populations d'étude en raison de la faiblesse des effectifs par rapport à la population française. D'autres études (ELFE, Estelle ou ESCALE, cf. A.1.2.2) incluent dans leurs enquêtes quelques questions relatives aux usages qui peuvent être faits dans l'habitat. Le groupe de travail mis en place par l'ORP pour l'étude de l'exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France (ANSES, 2010) recommande donc de réaliser une enquête nationale sur les utilisations domestiques de pesticides afin d'avoir les éléments nécessaires à une meilleure évaluation des expositions résidentielles.

Il existe néanmoins un certain nombre d'études à grande échelle recensant les usages des pesticides ménagers et les habitudes de traitement à l'étranger (Adgate *et al.*, 2000 ; Grey *et al.*, 2006 ; Horton *et al.*, 2010). D'après ces études, les insecticides sont les pesticides ménagers les plus représentés (Adgate *et al.*, 2000 ; Grey *et al.*, 2006), avec plus de 80 % des foyers occidentaux qui utilisent des insecticides ménagers (Whitemore *et al.*, 1994 ; Landrigan *et al.*, 1999 ; Bouvier, 2005 ; Grey *et al.*, 2006). Une utilisation moyenne annuelle de 3 et 4 produits par foyer est recensée (Adgate *et al.*, 2000 ; Bouvier, 2005 ; Grey *et al.*, 2006). Une utilisation plus abondante d'insecticides ménagers est par ailleurs constatée dans les catégories socioprofessionnelles les plus défavorisées. Ce phénomène s'explique par un degré de dégradation des logements plus important (Whyatt *et al.*, 2002).

Depuis une dizaine d'années, une augmentation significative de l'utilisation domestique et/ou du stockage des substances actives de la famille des pyréthriinoïdes est observée

(Adgate *et al.*, 2000 ; Whyatt *et al.*, 2003, 2007 ; Bekarian *et al.*, 2006 ; Williams *et al.*, 2008 ; Horton *et al.*, 2010). Le volume des ventes libres de perméthrine a ainsi augmenté de 15 % entre 1997 et 2002 (Bekarian *et al.*, 2006), faisant de cette molécule la plus représentée des substances actives insecticides, présente dans près de 60 % des produits disponibles dans le commerce (Horton *et al.*, 2010). L'étude française CNAM-IHIE conforte cette observation puisque d'après ses résultats, plus de 77 % des ménages interrogés disposent à leur domicile d'insecticides ménagers (TP 18 au sens de la directive 98/8/CE) de la famille des pyréthriinoïdes (Lecomte, 2005). De même, d'après l'étude EXPOPE, la famille chimique la plus souvent recensée dans les logements étudiés est celle des pyréthriinoïdes (retrouvés dans 88,5 % des logements) (Bouvier, 2006). Cette croissance s'effectue au détriment de l'utilisation d'insecticides organochlorés et organophosphorés (Landrigan *et al.*, 1999 ; Horton *et al.*, 2010) dont les usages sont de plus en plus réglementés aux Etats-Unis et en Europe (interdiction du chlorpyrifos et du diazinon - US EPA, 2000, 2001). Malgré ce déclin, les organophosphorés sont encore très représentés en France puisqu'ils sont observés dans 39 % des logements français (Bouvier, 2005).

En ce qui concerne les formulations commerciales disponibles pour un usage domestique, les sprays comptent parmi les formulations les plus courantes, en particulier dans les pays anglo-saxons (Horton *et al.*, 2010). Une spécificité française réside par ailleurs dans l'utilisation très fréquente de diffuseurs électriques, pour la lutte contre les moustiques en particulier (Bouvier, 2005).

En dépit de l'utilisation généralisée de substances actives de la famille des pyréthriinoïdes, ces études en provenance d'horizons géographiques divers montrent qu'il est peu opportun de transposer la situation des Etats-Unis ou de la Grande Bretagne à celle de la France, du fait de différences importantes en termes de formulations commerciales, de types d'application, d'habitudes comportementales et de caractéristiques des logements (Withemore *et al.*, 1994 ; Adgate *et al.*, 2000). Par ailleurs, les résultats de l'étude EXPOPE montrent des fréquences d'utilisation très variables, qui peuvent être saisonnières (une recrudescence de l'utilisation des insecticides domestiques est par exemple notée au printemps et en été), mais également épisodiques (anti-parasitaires pour animaux, anti-acariens) ou encore continues sur des périodes plus ou moins longues (diffuseurs anti-moustiques, boules et plaquettes anti-mites, pièges anti-fourmis et anti-cafards) (Bouvier, 2005). Il paraît donc difficile d'extrapoler des données sur les notions d'usages, de fréquence et de durée d'utilisation. Toutefois, malgré ces différences non négligeables, il semble que les niveaux d'exposition de la population française et américaine soient finalement du même ordre de grandeur (Bouvier, 2005).

La sénatrice Blandin rappelle d'autre part dans son rapport parlementaire (Blandin, 2008) que les produits dangereux d'usage courant (produits ménagers, incluant les biocides) sont « rarement utilisés avec les précautions d'emploi adaptées (respect des doses, port de gants, de masque...) », impliquant « des prises de risques méconnues ou inconsidérées » notamment induites par de fréquents surdosages. La population française n'apparaît donc pas très sensibilisée aux risques liés à l'utilisation de ces produits et au respect des consignes d'utilisation et de sécurité.

A.1.3. Réglementation

Le cadre réglementaire concernant les substances pesticides est particulièrement complexe. Le terme « pesticide » regroupe ainsi une large gamme de molécules synthétiques ayant des utilisations diverses (Figure 11) comme :

- les produits phytopharmaceutiques (Règlement (CE) n°1107/2009),
- les produits biocides (Directives 98/8/CE et 09/107/CE),
- les produits antiparasitaires humains (Directive 04/27/CE),
- les produits antiparasitaires vétérinaires (Directive 04/28/CE).

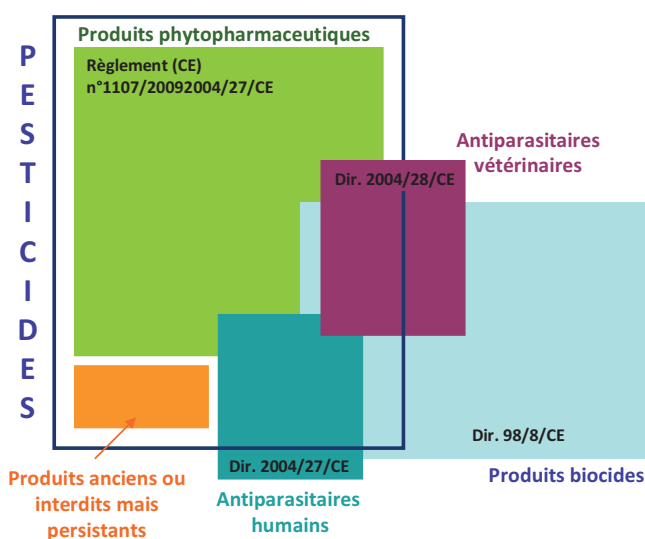


Figure 11 : Pesticides et directives européennes associées (ORP, 2009)

Au sens de la directive 98/8/CE, les produits biocides désignent les substances actives et préparations commerciales contenant une ou plusieurs substances actives, destinées à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière, par une action chimique ou biologique. 23 types de produits (TP) biocides sont distingués, détaillés dans le paragraphe A.1.2. La directive communautaire 98/8/CE relative à la mise sur le marché des produits biocides est transposée en droit français aux articles L.522-1 et suivants du Code de l'Environnement. Elle fixe en termes de dangers, une évaluation de risques et

d'efficacité des substances actives, permettant ou non leur inscription sur une liste positive européenne. Les préparations commerciales contenant ces substances sont ensuite soumises à des autorisations nationales de mise sur le marché avec des exigences communes au niveau européen. Les substances nouvelles (à partir du 14 mai 2000) ne peuvent être commercialisées qu'après inscription de la substance active sur la liste européenne. Les substances existantes sont quant à elles en cours d'évaluation.

En ce qui concerne les risques sanitaires, la nouvelle réglementation européenne ([règlement CE n°1107/2009](#)) va permettre de supprimer progressivement les pesticides classés parmi les substances dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est avéré (1A) et dont le potentiel cancérigène pour l'être humain est supposé (données animales) (1B). Pour des risques moindres, (catégorie 2) un pesticide ne pourra pas être interdit sur la seule base de son potentiel cancérigène.

Malgré un cadre réglementaire précis encadrant les processus d'évaluation des substances actives en vue de leur autorisation de mise sur le marché, la réglementation reste encore lacunaire sur la problématique de l'exposition aux substances pesticides en air intérieur. D'une part, il n'existe à ce jour aucun seuil limite en termes de concentration de polluants en air intérieur, sauf pour le radon (au-delà de 400 Bq.m⁻³, des actions correctrices doivent être mises en place, d'après [l'arrêté du 22 juillet 2004](#) relatif aux modalités de gestion du risque lié au radon dans les lieux ouverts au public) et l'amiante (travaux de désamiantage si le niveau d'empoussièrement est supérieur ou égal à 5 fibres.L⁻¹ d'après le [décret n° 2003-462](#) du 21 Mai 2003). La France propose donc depuis 2007 ([ANSES, 2011](#)) des Valeurs Guides de la qualité de l'Air Intérieur (VGAI). Ces valeurs fixent des seuils de concentration dans l'air, associés à un temps d'exposition, en dessous desquels aucun effet sanitaire n'est attendu. Ces VGAI, basées sur des critères sanitaires, n'ont cependant aucune valeur réglementaire. Ainsi, le [décret n° 2011-1727](#) du 2 décembre 2011 relatif aux VGAI pour le benzène et le formaldéhyde fixe tout au plus « un niveau de concentration de polluants dans l'air intérieur, pour un espace clos donné, dans le but d'éviter, de prévenir ou de réduire les effets nocifs sur la santé humaine, à atteindre, *dans la mesure du possible*, dans un délai donné ». Une obligation de surveillance de la qualité de l'air intérieur est néanmoins fixée depuis janvier 2012 dans les écoles et les crèches pour le benzène, le formaldéhyde et le dioxyde de carbone (paramètre destiné à mesurer le confinement) ([Décret n° 2011-1728](#) du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public). Il n'existe à ce jour aucune VGAI concernant les substances pesticides, mais trois composés ont été classés comme très prioritaires (dichlorvos) ou prioritaires (aldrine et dieldrine), indiquant une évaluation prochaine. D'autre part, les lacunes réglementaires concernant la commercialisation et l'utilisation des pesticides à usage domestique jusqu'en 1998 ont conduit à des situations singulières

où des substances actives étaient interdites pour un usage agricole mais continuaient à être autorisées pour un usage domestique. C'est le cas par exemple du lindane interdit en agriculture dès 1998 ([Arrêté du 30 juin 2005](#)) et pourtant encore autorisé pour un usage biocide jusqu'en 2007 ([règlement CE n° 850/2004](#)). Ces incohérences, qui ont perduré à la faveur d'un contexte réglementaire longtemps flou, sont peu à peu corrigées.

A.2. Etat de l'art de la mesure des substances pesticides en air intérieur

La plupart des études sur les pesticides dans les atmosphères intérieures se sont principalement concentrées sur les mesurages environnementaux des niveaux de bruit de fond dans les différents compartiments tels que l'air, les poussières, les surfaces. Ces études, réalisées en dehors des épisodes d'épandage, ont par conséquent souvent été orientées dans une perspective d'évaluation de l'exposition chronique (Tableau 1).

Outre les études américaines de cohorte portant sur les niveaux d'imprégnation de la population (cf. A.1.2.2), d'autres études, dont quatre études françaises, font état des niveaux de concentrations des pesticides retrouvés dans l'air et les poussières des logements (Tableau 2) : la campagne pilote de l'OQAI ([INERIS, 2001](#)), le projet EXPOPE évaluant l'exposition des enfants franciliens aux pesticides organophosphorés ([Bouvier 2005](#)), le projet [Atmosph'Air \(2006\)](#) en Bourgogne et l'étude [HABIT'AIR \(2006\)](#) réalisée dans le Nord-Pas de Calais.

Tableau 2 : Etudes françaises portant sur le mesurage des pesticides en air intérieur

Etude	Période d'étude	Sujets ou logements étudiés	Pesticides recherchés	Echantillonnage	Concentration air intérieur (ng.m ⁻³)
OQAI (INERIS, 2001)	Juin 2001	9 logements urbains (Nord-Pas de Calais)	23 insecticides (13 OC, 6 OP, 2 carbamates) 2 pyréthri-noïdes 9 herbicides 1 fongicide 1 rodenticide	Air intérieur Poussières	ND - 2240
EXPOPE (Bouvier 2005)	2002-2005	27 adultes (exposés ou non professionnellement) (IdF)	26 insecticides (12 OC, 8 OP, 2 carbamates) 4 pyréthri-noïdes	Air intérieur Mains Urines	ND - 268
		130 enfants (57 appartements, 73 maisons) (IdF)	10 herbicides 2 fongicides	Air intérieur Mains Poussières Urines	ND - 423
HABIT'AIR (HABIT'AIR, 2006)	2004-2005	8 logements (Nord-Pas de Calais)	17 insecticides (6 OC, 4 OP, 1 carbamate) 5 pyréthri-noïdes, 1 pyrazole 8 herbicides 7 fongicides	Air intérieur (comparaison air extérieur)	ND - 63,9
Atmosf'Air (Atmosph'Air, 2006)	2006	12 lieux clos + 4 sites extérieurs (Bourgogne)	10 insecticides (9 OC, 1 OP) 3 herbicides 4 fongicides	Air intérieur Air extérieur	ND - 38,3

ND : Non-Déecté OP : Organophosphoré OC : Organochloré

Les résultats de ces quatre études sur les niveaux de contamination des logements français aux substances pesticides sont une base précieuse mais encore insuffisante pour établir un état des lieux représentatif du cas français. A ce jour, l'étude nationale la plus complète sur les fréquences et les concentrations résidentielles des substances pesticides est le projet EXPOPE. Même si les pesticides les plus fréquemment détectés dans le cadre cette étude sont différents de ceux retrouvés dans les études américaines, il apparaît que les concentrations observées sont du même ordre de grandeur que dans les études antérieures conduites aux Etats-Unis (Bouvier, 2005). Ainsi, les concentrations médianes dans l'air intérieur sont de l'ordre de quelques ng.m⁻³ à quelques dizaines de ng.m⁻³ (Lewis *et al.*, 1994 ; Robertson *et al.*, 1999 ; Moschendreas *et al.*, 2001 ; Pang *et al.*, 2002 ; Whyatt *et al.*, 2002 ; Clayton *et al.*, 2003 ; Gale *et al.*, 2009), avec des concentrations maximales pouvant atteindre plusieurs centaines de ng.m⁻³ (Lu et Fenske, 1998 ; Pang *et al.*, 2002 ; Whyatt *et al.*, 2002 ; Esteve-Turrillas *et al.*, 2009).

Les niveaux de concentration en pesticides retrouvés en air intérieur sont par ailleurs très variables d'un logement à l'autre car ils dépendent de nombreux facteurs tels que la localisation des logements (zones rurales ou urbaines) (Lu *et al.*, 2000 ; Lemley *et al.*,

2002 ; Lu *et al.*, 2004 ; Obendorf *et al.*, 2006), des saisons, avec des concentrations plus importantes relevées en été (Whitemore *et al.*, 1994 ; Obendorf *et al.*, 2006), de l'utilisation de produits pesticides domestiques et/ou de traitement de la structure du logement (Lewis *et al.*, 1994 ; Whitemore *et al.*, 1994 ; Schenk *et al.*, 1997), de tentatives de remédiation (Wallace *et al.*, 1996) ou encore de critères sociodémographiques (Moschendreas *et al.*, 2001 ; Whyatt *et al.*, 2002). Les concentrations diffèrent également en fonction des molécules actives recherchées.

Par comparaison, les concentrations des pesticides à l'extérieur sont généralement beaucoup plus faibles, variant de moins d'1 ng.m⁻³ à quelques ng.m⁻³ (Gouin *et al.* 2008 ; Yusa *et al.*, 2009), du fait d'une dilution et d'une dispersion beaucoup plus importante, mais également de phénomènes de dégradation chimique. Wallace *et al.* (1996) note ainsi que les rapports de concentrations entre l'air intérieur et l'air extérieur sont la plupart du temps largement supérieurs à 1, avec en particulier un rapport supérieur à 80 pour l'aldrine.

Les techniques analytiques utilisées pour la mesure des substances pesticides dans l'air intérieur, consistent généralement à réaliser un prélèvement actif ou passif sur un support solide (mousses de polyuréthane, résines, filtres, membranes semi-perméables...) (Tableau 3). Le temps de collecte varie de quelques minutes (Barro *et al.*, 2006 ; Berger-Preiss *et al.*, 2009 ; Leva *et al.*, 2009) à plusieurs dizaines d'heures (Quackenboss *et al.*, 2000 ; Whyatt *et al.*, 2002), et même plusieurs centaines d'heures pour les prélèvements passifs (Elflein *et al.*, 2003). Ces durées de prélèvement sont ajustées afin de collecter des quantités de pesticides compatibles avec le système analytique utilisé, mais aussi avec les objectifs de l'étude. Ainsi, pour l'étude des niveaux d'exposition chronique, une moyenne des concentrations journalières est suffisante (Whitemore *et al.*, 1994 ; Whyatt *et al.*, 2002 ; Wilson *et al.*, 2007), alors que pour le suivi de l'évolution temporelle de la concentration lors de l'application de produits pesticides, une résolution temporelle accrue est indispensable (Fenske *et al.*, 1990 ; Eitzer, 1991 ; Siebers *et al.*, 1996 ; Berger-Preiss *et al.*, 1997, 2009 ; Barro *et al.*, 2006 ; Leva *et al.*, 2009).

Une fois le prélèvement effectué, les pesticides piégés sont ensuite extraits à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants. Les solutions ainsi obtenues sont généralement concentrées par évaporation totale ou partielle du solvant sous flux d'azote. L'échantillon est enfin analysé par des techniques du type chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) ou couplée à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD).

Dans le cas de mesures *off-line*, les concentrations sont donc moyennées sur la durée du prélèvement, ce qui ne permettra pas de rendre compte d'un éventuel pic de

concentration. Par ailleurs, la mise en œuvre de ce type de stratégies analytiques étant assez contraignante (changement de support régulier, puis post-traitement lourd, consistant à extraire, concentrer puis analyser l'échantillon, ce qui demande plusieurs dizaines de minutes dans le cas d'une séparation en chromatographie), cette démarche n'est en général réalisée que pour un nombre limité de prélèvements. Enfin, les limites de détection des analyseurs requièrent également qu'une quantité de matière suffisante soit prélevée, afin qu'elle soit au dessus de la limite de détection.

Il semble donc exister deux explications à la quasi-absence de données sur les concentrations pendant et après l'application d'insecticides ménagers. D'une part, les études consacrées aux pesticides dans les atmosphères intérieures se sont principalement concentrées sur l'évaluation de l'exposition chronique à ces molécules. Or, pour ce type d'études, la mesure des niveaux de bruit de fond moyennés sur plusieurs heures est suffisante. D'autre part, les contraintes liées au prélèvement *off-line* et à l'analyse des supports de mesure (résolution temporelle faible par rapport aux temps d'épandage, analyse chronophage...) ne sont pas particulièrement adaptées au suivi temporel des substances actives pesticides lors de l'épandage de produits en atmosphère intérieure.

Tableau 3 : Caractéristiques des prélèvements de pesticides en air intérieur

Référence	Traitement / épandage de pesticide	Pesticides analysés	Type de prélèvement		Supports de prélèvement	Durée de prélèvement (heures) / Débit (L.min ⁻¹)	Technique d'analyse	Limite de détection
			Actif	Passif				
Fenske <i>et al.</i> , 1990	oui	Chlorpyrifos (OP)	X		Tubes ORBO-44	30 min, 90 min et 2 h (2 L.min ⁻¹)	GC-ECD	83 ng.m ⁻³
Class <i>et al.</i> , 1991	oui	Pyréthrines et 7 pyréthriinoïdes	X		Silicagel	2 h et 12 h (0,5 m ³ .h ⁻¹)	GC-ECD	ND
Eitzer, 1991	oui	d-alléthrine (pyréthriinoïde) et pyréthrines	X		Tube Chromosorb 102	1 – 6 h (100 L.h ⁻¹)	GC-ECD	ND
Lewis <i>et al.</i> , 1994	non	23 insecticides (13 OC, 4 OP, 3 carbamates, 3 pyréthriinoïdes) 2 herbicides 4 fongicides 1 désinfectant	X		Filtre en fibre de verre + PUF	24 h (3,8 L.min ⁻¹)	GC-MS et GC-ECD	4-100 ng.m ⁻³
Whitemore <i>et al.</i> , 1994	non	23 insecticides (13 OC, 5 OP, 2 carbamates, 3 pyréthriinoïdes) 4 herbicides 4 fongicides 1 désinfectant	X		PUF	24 h (3,8 L.min ⁻¹)	GC-MS et GC-ECD	0,5 – 80 ng.m ⁻³
Siebers <i>et al.</i> , 1996	oui	5 insecticides (1 OP, 1 carbamate, 3 pyréthriinoïdes) 2 fongicides	X		Tenax TA	60 min (528 - 1261 mL.min ⁻¹)	GC-ECD et GC-NPD	Limite de quantification : 0,1 – 0,2 µg.m ⁻³
Wallace <i>et al.</i> , 1996	oui	Aldrine et dieldrine (OC)	X		PUF	100 min ou 200 min (30 m ³ .h ⁻¹)	GC-MS	ND
Berger-Preiss <i>et al.</i> , 1997	oui	3 pyréthriinoïdes 1 synergisant	X		Filtre en fibre de verre + 2 PUF	200 min (3 m ³ .h ⁻¹)	GC-ECD et GC-FID	0,5 – 5 ng.m ⁻³ (pyréthrines et pyréthriinoïdes) 250 ng.m ⁻³ (PBO)

Schenk <i>et al.</i> , 1997	oui	7 insecticides (4 OP, 1 OC, 1 pyréthrinocide, 1 carbamate)	X		PUF et Tenax TA	220 min (4,5 L.min ⁻¹)	GC-MS et GC-FPD	0,001 – 0,01 µg.m ⁻³ (GC-MS) 0,08 µg.m ⁻³ (GC-FPD)
Lu et Fenske, 1998	oui	Chlorpyrifos (OP)	X		Tubes ORBO-44	4 h et 12 h (1 L.min ⁻¹)	GC-ECD	500 ng.m ⁻³
Gordon <i>et al.</i> , 1999	non	Chlorpyrifos, diazinon (OP)	X		Filtre en fibre de verre téfloné + PUF	12 h sur 3 jours (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	ND
Quackenboss <i>et al.</i> , 2000	non	3 insecticides (OP) 1 herbicide	X		Filtre en fibre de verre + XAD-2	144 h (1,25 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,09 – 0,18 ng.m ⁻³
Demel <i>et al.</i> , 2001	oui	2 pyréthrinocides 7 herbicides 2 fongicides	X		Tenax TA + filtre en fibre de verre	8 h (2,1 L.min ⁻¹)	HPLC-UV	1 – 9,1 µg.m ⁻³
Ramesh <i>et al.</i> , 2001	oui	5 pyréthrinocides	-		Prélèvement de 100 cm ³ d'air par seringue, dissous dans 25 mL d'acétone	-	GC-ECD	ND
Pang <i>et al.</i> , 2002	non	Chlorpyrifos (OP)	X		Filtre + PUF	10 min toutes les 70 min pendant 1 semaine (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,720 ng.m ⁻³
Whyatt <i>et al.</i> , 2002	non	23 insecticides (5 OP, 13 OC, 2 carbamates, 3 pyréthrinocides) 2 fongicides	X		Filtre en fibre de verre + PUF	48 h (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,1 – 0,8 ng.m ⁻³
Dai <i>et al.</i> , 2003	oui	Chlorpyrifos (OP)		X	Supelpak	30 jours	GC-MS	ND
Eiflein <i>et al.</i> , 2003	oui	16 insecticides (6 OP, 2 OC, 2 carbamates, 6 pyréthrinocides) 1 synergisant	X		Filtre en fibre de verre + 2PUF	80-200 min (50 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,1 – 5 ng.m ⁻³
Rudel <i>et al.</i> , 2003	non	21 insecticides (4 OP, 11 OC, 3 carbamates, 3 pyréthrinocides) 1 synergisant 2 herbicides 1 fongicide 2 désinfectants	X		Filtre en fibre de verre + PUF + XAD-2 + PUF	24 h (4 – 9L.min ⁻¹)	GC-MS	1 – 6 ng.m ⁻³
Stout II et Mason, 2003	oui	Chlorpyrifos (OP)	X		filtre en fibre de verre +	24 h	GC-ECD	ND

Ferrari <i>et al.</i> , 2004	non	6 insecticides (4 OP, 1 carbamate, 1 pyréthrinolide) 5 fongicides	X			PUF et tube OVS (filtre + sandwich de résine XAD-2 et PUF)	3,8 L.min ⁻¹ (PUF) 1 L.min ⁻¹ (OVS)		
Lu <i>et al.</i> , 2004	non	8 insecticides (OP)	X			Fibre SPME connectée sur une fiole balayée par un flux d'air	40 min (2 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,03 – 76,7 µg.m ⁻³
Yoshida <i>et al.</i> , 2004	non	36 insecticides (11 OP, 4 carbamates, 15 pyréthrinolides, 6 autres) 3 synergisants 13 fongicides	X			PUF	24 h (30 – 40 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,001 – 0,002 µg.m ⁻³
Noguchi <i>et al.</i> , 2005	oui	Furaméthrine (pyréthrinolide)	X			Filtre en fibre de verre + disque Empore	24 h (5 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,1 – 2 ng.m ⁻³
Barro <i>et al.</i> , 2006	oui	12 insecticides (1 carbamate, 11 pyréthrinolides) 1 synergisant 1 désinfectant	X			Cartouches C18 + filtre en fibre de verre	6 h (1 L.min ⁻¹)	GC-MS	ND
Bouvier <i>et al.</i> , 2006	non	26 insecticides (12 OC, 8 OP, 2 carbamates, 4 pyréthrinolides) 10 herbicides 2 fongicides	X			Tenax TA et Florisil	10-100 min (100 L.min ⁻¹)	GC-MS et GC-µECD	0,03 – 9,1 ng.m ⁻³
Esteve-Turrillas <i>et al.</i> , 2006	oui	14 insecticides (pyréthrinolides)		X		PUF + filtre en fibre de verre	24 h (5 L.min ⁻¹)	GC-ECD, GC-TSD, HPLC-UV et HPLC-fluorimètre	0,1 – 19 ng.m ⁻³ (GC-ECD, GC-TSD, HPLC-fluorimètre) 15 – 563 ng.m ⁻³ (HPLC-UV)
Tsitopoulos <i>et al.</i> , 2006	non	1 insecticide (OP) 4 fongicides	X			SPMD	48 h	GC-MS-MS	0,5 – 0,8 ng/SPMD
Bradman <i>et al.</i> , 2007	non	26 insecticides (2 OC, 12 OP, 13 pyréthrinolides) 1 herbicide 2 fongicides	X			XAD-2, XAD-4, Supelpak-2, Florisil, C-18	30, 60, 120 min et plus (2 L.min ⁻¹)	GC-NPD et HPLC-UV	Limite de quantification : 0,05 – 5 µg.m ⁻³ (120 min)
			X			PUF	24 h (2,5 L.min ⁻¹)	GC-MS	0.14 - 28 ng.m ⁻³

Auteurs	Date	non	oui	cis- et trans-perméthrine (pyréthrinioïde)	X	XAD-2 + filtre en fibre de verre	48 h (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	Limite de quantification : 0.8 ng.m ⁻³
Morgan <i>et al.</i> , 2007		non		9 insecticides (4 OP, 3 carbamates, 2 pyréthrinioïdes) 1 synergisant	X	Filtre en fibre de verre + PUF	2 semaines (0,5 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,1-0,4 ng.m ⁻³
Wilson <i>et al.</i> , 2007		non		Pentachlorophénol (désinfectant)	X	Filtre en fibre de verre + Résine XAD-2	48 h (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,09 ng.m ⁻³
Tulve <i>et al.</i> , 2008		non		16 insecticides (1 OP) 14 pyréthrinioïdes, 1 phénylpyrazole) 1 synergisant	X	PUF	24 h (2,5 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,4 - 3 ng.m ⁻³
Berger-Preiss <i>et al.</i> , 2009		oui		6 insecticides (chlorpyrifos (OP), 5 pyréthrinioïdes) 1 synergisant	X	3 Filtres en fibre de verre + 3 PUF (collecte de 3 fractions de particules)	5 et 60 min (débit ventilatoire)	GC-MS et GC-ECD	ND
Esteve-Turrillas <i>et al.</i> , 2009		non		30 insecticides (8 OC, 5 OP, 5 carbamates, 12 pyréthrinioïdes) 3 fongicides 6 herbicides 3 autres	X	SPMD	7 jours	GC-MS-MS	ND
Gale <i>et al.</i> , 2009		non		30 insecticides (OC)	X	SPMD	30 jours	GC-MS et GC-ECD	ND
Leva <i>et al.</i> , 2009		oui		4 insecticides (1 carbamate, 3 pyréthrines) 1 synergisant	X	Tenax TA et XAD-2	5, 10, 20 et 40 min (1.5-2.0 L.min ⁻¹)	GC-MS	ND
Yoshida, 2009		oui		18 pyréthrinioïdes	X	Filtre en fibre de verre et Empore C18 disk	24 h (3 L.min ⁻¹)	GC-MS	0,6 – 1,7 ng.m ⁻³
Wilson <i>et al.</i> , 2010		non		2 insecticides (OP) 1 herbicide 1 désinfectant	X	Filtre en fibre de verre + Résine XAD-2	24 h (4 L.min ⁻¹)	GC-MS	ND
Nazimek <i>et al.</i> , 2011		oui		Transfluthrine (pyréthrinioïde)	X	ODS-C18	6 h (5 L.min ⁻¹)	GC-ECD	ND

Abréviations utilisées dans le tableau :

GC-ECD	<i>Gas Chromatography – Electron Capture Detection</i>	ND	Non Détecté
GC-FID	<i>Gas Chromatography – Flame Ionization Detection</i>	OP	OrganoPhosphoré
GC-FPD	<i>Gas Chromatography – Flame Photometric Detection</i>	OC	OrganoChloré
GC-MS	<i>Gas Chromatography – Mass Spectrometry</i>	PUF	<i>PolyUrethane Foam</i>
GC-NPD	<i>Gas Chromatography – Nitrogen-Phosphorus Detection</i>	SPMD	<i>Semi-Permeable Membrane Device</i>
HPLC-UV	<i>High-Performance Liquid Chromatography - UV detection</i>		

A.3. Objectifs de l'étude

Destinés à lutter contre les organismes indésirables (prévention, contrôle, élimination), les produits insecticides ménagers contiennent par définition des substances actives susceptibles d'avoir des effets néfastes sur la santé humaine et/ou l'environnement. L'évaluation des niveaux de concentration dans les logements représente donc une problématique cruciale du fait du confinement important des atmosphères intérieures et des durées d'exposition potentiellement significatives (80-90 % du temps). Il apparaît par conséquent nécessaire de disposer de données sur les niveaux de concentrations des pesticides en air intérieur à la fois en dehors des périodes de traitement (niveaux de bruit de fond) (Whitemore *et al.*, 1994 ; Clayton *et al.*, 2003 ; Morgan *et al.*, 2005 ; Bouvier *et al.*, 2006) mais également lors des périodes d'épandage, afin de pouvoir évaluer les conséquences sanitaires qu'ils sont susceptibles d'engendrer.

L'objectif principal de la présente étude consiste donc à évaluer les profils temporels d'exposition aux substances biocides à action pesticide dans le compartiment air (pic de concentration, durée d'exposition, cinétiques d'apparition et de d'élimination) lors de l'utilisation de produits insecticides commerciaux dans un environnement intérieur. Pour ce faire, un suivi temporel des concentrations des pesticides en phase gazeuse et particulaire, pendant et après l'utilisation de formulations commerciales, a été réalisé dans un environnement contrôlé simulant une atmosphère intérieure réelle.

Afin de faciliter la mise en œuvre du suivi temporel des substances actives lors de l'application de produits insecticides ménagers, une stratégie analytique innovante a été mise en œuvre. Comme l'a préconisé Weschler dans sa revue bibliographique sur la chimie dans les environnements intérieurs (Weschler, 2011), des outils analytiques généralement utilisés en air extérieur sont transposés en air intérieur. Les techniques de prélèvement *off-line* ayant montré leurs limites pour les mesures hautement résolues en temps (cf. A.2.), des outils analytiques de mesure en ligne permettant d'obtenir des données en temps réel avec une résolution temporelle élevée (fréquence de mesure de l'ordre de la minute) ont été mis en œuvre. Cette résolution de mesure permet un suivi précis de l'évolution temporelle de la concentration en pesticide, dont la variabilité est importante pendant et après les phases d'application. Le suivi de cette évolution a été effectué à l'aide de deux outils basés sur la spectrométrie de masse, qui ont été adaptés pour la mesure des insecticides en air intérieur : le HS-PTR-MS (*High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer*) pour la mesure des insecticides en phase gazeuse et l'HR-ToF-AMS (*High Resolution Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer*) pour la mesure des insecticides en phase particulaire. Ces outils de mesure en ligne permettent d'obtenir un jeu de données suffisamment résolu en temps pour procéder à une modélisation précise de l'évolution temporelle des contaminants.

La technique du HS-PTR-MS a été utilisée à quelques reprises pour des études concernant le suivi de polluants en atmosphère intérieure (Fang *et al.*, 2008 ; Han *et al.*, 2010, 2011) ainsi que dans des contextes particuliers de milieux confinés (cabines d'avions) (Wisthaler *et al.*, 2007 ; Weschler *et al.*, 2007). L'HR-ToF-AMS a quant à lui été mis en œuvre une seule fois pour des mesures en air intérieur (Ji *et al.*, 2010). A notre connaissance, c'est en revanche la première fois que ces outils sont utilisés pour la mesure de composés de la famille des pyréthriinoïdes.

Après détermination des profils temporels de concentration en phase gazeuse et particulaire, l'étude des données expérimentales permet dans un second temps de mieux comprendre le comportement dynamique des substances actives dans un environnement clos. Une attention particulière est portée sur l'influence de paramètres tels que le renouvellement d'air, le dépôt des particules et les effets de parois sur l'évolution des concentrations. Le second objectif de cette étude est donc d'expliquer par la modélisation les phénomènes d'élimination pouvant contribuer à réduire les concentrations mesurées.

Enfin, du fait des propriétés physico-chimiques des pyréthriinoïdes, qui sont des COSV et du contexte particulier de l'application dans un environnement clos, une distribution entre les différents compartiments en présence est très probable (Weschler et Nazaroff, 2008, 2010 ; Little *et al.*, 2012). Une connaissance précise des distributions spatiales est en effet cruciale pour définir les voies d'exposition pour les occupants, dans une perspective d'évaluation des expositions suivant l'application de produits insecticides ménagers. Si l'inhalation est considérée comme la voie prédominante d'exposition résidentielle aux substances pesticides par plusieurs études (Whitemore *et al.*, 1994 ; Bradman et Whyatt, 2005 ; Whyatt *et al.*, 2007 ; Hahn *et al.*, 2010), les expositions par contact cutané et par ingestion de poussières peuvent néanmoins être significatives, en particulier pour les enfants dont les modes de comportements sont propices à de telles expositions (contact main-bouche, jeux au sol...).

Le suivi temporel des concentrations gazeuses et particulaires permet de réaliser une évaluation des doses d'exposition par inhalation tandis que les distributions spatiales des concentrations dans les autres compartiments constituent une première approche simplifiée pour l'évaluation des doses d'exposition par contact cutané et ingestion.

PARTIE B

MATERIELS ET METHODES

B. Matériels et méthodes

B.1. Choix des biocides

B.1.1. Choix des substances actives

B.1.1.1. Critères de sélection et liste des espèces insecticides étudiées

Il existe dans la catégorie des insecticides ménagers quatre principales familles de composés : les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthriinoïdes (cf. A.1.2.1) (Diel *et al.*, 2003 ; Bouvier, 2005 ; Bradberry *et al.*, 2005). L'étude de la base de données des produits biocides mise à disposition par le Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, et de l'Energie (site biocides du MEDDE, 2010) montre que la famille des pyréthriinoïdes est très largement dominante parmi les formulations autorisées sur le marché français pour les produits pesticides de type « Insecticides, acaricides et produits utilisés pour lutter contre les autres arthropodes ». Plusieurs études internationales ont également enregistré une augmentation importante de l'utilisation et/ou du stockage des pesticides de la famille des pyréthriinoïdes depuis une dizaine d'années (Adgate *et al.*, 2000 ; Whyatt *et al.*, 2003, 2007 ; Bekarian *et al.*, 2006 ; Williams *et al.*, 2008 ; Horton *et al.*, 2010) (cf. A.1.2.3). Ce constat est confirmé au niveau français par le projet EXPOPE (Bouvier, 2005) et l'étude CNAM-IHIE (Lecomte, 2005) qui identifient également les pyréthriinoïdes comme les insecticides domestiques les plus utilisés par les ménages français et les plus fréquemment détectés dans les logements.

En raison de la forte présence de cette famille de pesticides dans les produits insecticides commerciaux, le choix est donc fait de focaliser ce travail de thèse sur la famille des pyréthriinoïdes, qui sont des substances synthétiques dérivées des pyrèthres naturels utilisées pour lutter contre les insectes volants et rampants. En s'appuyant sur des critères de fréquence de présence dans les produits commerciaux d'après les données de 2010 et d'exposition potentielle, une liste de pyréthriinoïdes à usage insecticide a été sélectionnée (Tableau 4 et Figure 12).

La perméthrine arrive en tête des substances les plus fréquemment intégrées à des formulations commerciales avec plus de 1500 occurrences sur les 3500 produits insecticides déclarés sur le site du MEDDE (soit près de 43 %). Le même constat est dressé par Horton *et al.* (2010) aux Etats-Unis, où la perméthrine est présente dans près de 60 % des formulations commerciales recensées. D'autres pyréthriinoïdes sont également largement représentés : la d-trans-tetraméthrine (également présente aux Etats-Unis dans plus de 30 % des formulations ; Horton *et al.*, 2010) et la cyperméthrine avec respectivement 254 et 241 occurrences. L'étude du pipéronyl butoxide (PBO), qui

est un adjuvant de formulation communément associé aux substances actives pyréthriinoïdes afin d'accroître leur potentiel pesticide semble également judicieuse (agent synergisant). Cette substance, qui ne possède pas de propriétés pesticides, est en effet couramment utilisée comme traceur de la présence de cette famille de composés (Barro *et al.*, 2006 ; Williams *et al.*, 2006, 2008 ; Whyatt *et al.*, 2007). Elle est référencée par la base de données dans près de 750 formulations commerciales, ce qui confirme une fois de plus la prédominance de la famille des pyréthriinoïdes. L'étude réalisée par Horton *et al.* (2010) révèle la présence du PBO dans plus de 45 % des sprays (bombes aérosols) vendus dans les commerces de détail aux Etats-Unis.

Outre le nombre brut d'occurrences qui permet de prendre en compte les substances actives les plus couramment présentes dans des formulations commerciales actuellement sur le marché français, il est important de considérer l'exposition potentielle de la population française à ces insecticides afin de cibler les substances les plus susceptibles d'être à risque pour la santé humaine et l'environnement. A la fois la toxicité et les fréquences d'usage résidentiel sont donc considérées pour compléter cette liste. En effet, l'intégration d'une substance active dans un produit est souvent spécifique à un type de formulation particulier. Si les substances actives listées précédemment sont particulièrement utilisées dans les sprays, la population française fait également un usage important des diffuseurs électriques (Bouvier *et al.*, 2006 ; Lecomte, 2005). Cet usage courant est donc susceptible de contribuer de manière non négligeable à augmenter les expositions résidentielles aux composés présents dans ces types de produits. Des composés plus volatils, présents principalement dans ces formulations de type diffuseurs électriques, viennent donc étoffer la gamme des pyréthriinoïdes étudiés. Par conséquent, en considérant la toxicité des substances d'une part, évaluée grâce à la Dose Journalière Admissible (DJA) exprimée en mg.kg^{-1} de poids corporel, et les types de formulation d'autre part, deux autres pyréthriinoïdes sont sélectionnés malgré un nombre d'occurrences moins important dans les insecticides domestiques. Ainsi, au regard de la DJA, inférieure d'un facteur 10 par rapport aux autres pyréthriinoïdes sélectionnées (Tableau 4), l'étude de la transfluthrine apparaît comme pertinente. Par ailleurs, la pralléthrine, qui possède une pression de vapeur relativement faible est également retenue.

Tableau 4: Principales caractéristiques physico-chimiques et toxicologiques des pyréthrinoïdes sélectionnées classées par volatilité décroissante

Composé	N° CAS	Masse nominale (Da)	Pression de vapeur saturante ^a (Pa) à 25°C	DJA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) ^b	Nbre de formulations disponibles pour le site du MEDDE
Pralléthrine	23031-36-9	300	$3,71\cdot 10^{-4}$	20	75
Transfluthrine	118712-89-3	370	$4,12\cdot 10^{-4}$	3	81
Tétraméthrine	1166-46-7	331	$2,8\cdot 10^{-6}$	20	254
Perméthrine	52645-53-1	390	$9,88\cdot 10^{-7}$	50	1520
Cyperméthrine	52315-07-8	415	$1,91\cdot 10^{-8}$	50	241
Pipéronyl butoxide (PBO)	51-03-6	338	$5,31\cdot 10^{-4}$	100	748

^aSource : Scifinder, estimation réalisée avec ACD/Labs SoftwareV11.02

^bSource : OCS, 2012

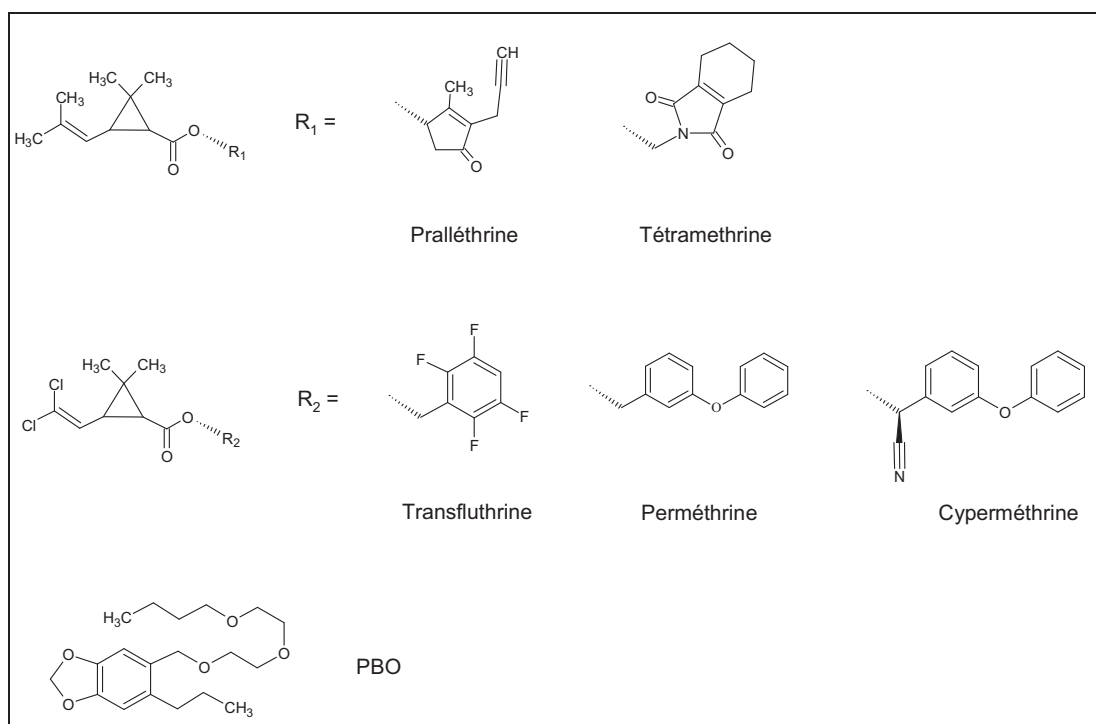


Figure 12 : Structure des pyréthrinoïdes étudiées

Afin de réaliser l'étalonnage des appareils de mesure en ligne et de pratiquer des tests en laboratoire sur des produits purs, des composés standards ont été achetés pour les pyréthrinoïdes étudiés, mais également pour l'alachlore, qui est utilisé en qualité de standard interne lors de l'analyse de prélèvements sur filtres (cf. B.3.2). Les fournisseurs ainsi que la pureté des produits utilisés sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : *Caractéristiques des composés standards utilisés pour les tests en laboratoire*

Composé	Fournisseur	Pureté (%)
Pralléthrine	Sigma Aldrich	96,2
Transfluthrine	Cluzeau	99,0
Tétraméthrine	Sigma Aldrich	98,6
Perméthrine	Sigma Aldrich	98,3
Cyperméthrine	Sigma Aldrich	99,8
Pipéronyl butoxide (PBO)	Sigma Aldrich	99,3
Alachlore	Cluzeau	97,0

B.1.1.2. Partition gaz-particules des pesticides étudiés

Les pressions de vapeur saturante des espèces sélectionnées (Tableau 4) sont comprises entre $5,31 \cdot 10^{-4}$ et $1,91 \cdot 10^{-8}$ PA. Celles-ci peuvent par conséquent être classées dans la catégorie des COSV (Figure 3) et sont donc susceptibles de subir une distribution entre la phase gazeuse et les phases condensées en présence (particules en suspension, surfaces disponibles de la pièce, poussières).

Deux processus sont communément distingués pour expliquer la présence simultanée des COSV en phase gazeuse et en phase condensée (Temime, 2002). Il existe d'une part les phénomènes de condensation homogène ou hétérogène, qui sont gouvernés par la pression de vapeur saturante, elle-même dépendante de la température et du composé étudié. Si la concentration du pesticide dépasse la concentration saturante (Equation 1), les molécules vont se condenser à la surface des noyaux disponibles ou par la nucléation homogène d'espèces gazeuses.

En supposant un comportement de gaz parfait, la concentration saturante en phase gazeuse est calculée à partir de l'Equation (1) :

$$C_{sat} = \frac{P_v \cdot M}{R \cdot T} \quad (1)$$

Où C_{sat} est la concentration maximale du composé en phase gazeuse ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$), P_v est la pression de vapeur du composé (Pa), M est sa masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) et T est la température (K).

D'autre part, des processus de sorption, incluant l'adsorption et l'absorption peuvent avoir lieu entre les molécules gazeuses et tout corps à l'état condensé (solide ou liquide) (Pankow, 1999). Ces phénomènes facilement réversibles peuvent se produire à des niveaux de concentrations très inférieurs aux pressions de vapeur saturante des composés. Les phénomènes dits d'adsorption s'observent plus généralement à la surface des solides (simple adsorption physique) alors que l'absorption consiste en

l'incorporation des composés gazeux au sein de matériaux dont la surface est plus ou moins amorphe et poreuse (film organique). Contrairement aux atmosphères extérieures pour lesquelles les particules représentent la principale surface disponible pour les processus de sorption (Temime, 2002), les surfaces intérieures (murs, sol, plafond, mobilier) présentes dans les milieux clos ou semi-clos deviennent largement majoritaires et représentent donc un support de prédilection pour tous les phénomènes de sorption. Le modèle développé par Weschler et Nazaroff (2008) sur l'équilibre de distribution des COSV dans les environnements intérieurs estime la répartition des composés entre la phase gazeuse, les particules en suspension, les surfaces de la pièce (murs, sol, plafond, mobilier) et les poussières (Figure 13).

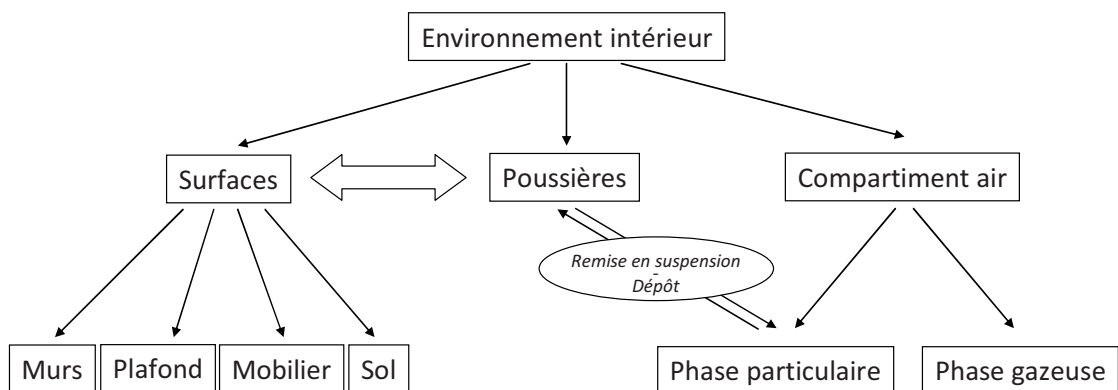


Figure 13 : Distribution des COSV subissant une partition entre les différents compartiments des environnements intérieurs

Ce modèle, qui s'appuie sur la théorie développée par Pankow (1998), permet de calculer les fractions présentes à l'équilibre dans la phase gazeuse, la phase particulaire en suspension et les surfaces, en fonction des valeurs du coefficient de partage octanol-air (K_{oa}). Deux hypothèses initiales sont réalisées dans le modèle :

- Il existe un film de matières organiques adsorbé sur les surfaces intérieures à l'interface avec l'air (y compris les particules en suspension et les poussières)
- L'affinité du COSV pour ce film organique est similaire à son affinité pour l'octanol

Le coefficient de partage octanol-air (K_{oa}) peut être calculé à partir des propriétés physico-chimiques suivantes (Equation 2) :

$$K_{oa} = \frac{C_{o_sat}}{C_{a_sat}} = \frac{K_{ow}}{K_{aw}} = H.R.T.K_{ow} \quad (2)$$

Avec K_{oa} le coefficient de partage octanol-air, C_{o_sat} la concentration à l'équilibre dans l'octanol (mol.m^{-3}), C_{a_sat} la concentration à l'équilibre en phase gazeuse (mol.m^{-3}), K_{ow} le coefficient de partage octanol-eau, K_{aw} le coefficient de partage air-eau, H la

constante de Henry ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$), R la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) et T la température (K).

La distribution des COSV à l'équilibre peut ensuite être calculée à partir de l'équation de conservation de la masse, entre la phase gazeuse, les particules en suspension, les surfaces et les poussières (Equation 3) :

$$\begin{aligned} m &= m_g + m_{part} + m_{surf} + m_{poussières} \\ m &= C_g \cdot V + C_{part} \cdot V_{part} + C_{surf} \cdot V_{surf} + X_{poussières} \cdot q_{poussières} \end{aligned} \quad (3)$$

Avec :

$$\begin{aligned} C_{part} &= K_{oa} \cdot f_{om-part} \cdot C_g \\ C_{surf} &= K_{oa} \cdot C_g \\ X_{poussières} &= K_{oa} \cdot f_{om-poussières} \cdot C_g \\ V_{part} &= \frac{[PART] \cdot V}{\rho_{part}} \\ V_{surf} &= S \cdot e \\ q_{poussières} &= \frac{[Poussières] \cdot A}{\rho_{poussières}} \end{aligned} \quad (4)$$

Avec m_a , m_{part} , m_{surf} et $m_{poussières}$ les quantités de COSV (μg) présentes à l'équilibre dans les compartiments « phase gazeuse », « phase particulaire » en suspension « surfaces » et « poussières » respectivement, C_g , C_{part} et C_{surf} les concentrations de COSV ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) présentes à l'équilibre dans les compartiments « phase gazeuse », « phase particulaire » en suspension et « surfaces » respectivement, $X_{poussières}$ la concentration de COSV ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) présente à l'équilibre dans le compartiment « poussières », V , V_{part} et V_{surf} , les volumes (m^3) de la pièce, des particules en suspension et des surfaces respectivement, en considérant que les COSV peuvent s'adsorber sur les surfaces de la pièce sur un film d'épaisseur e (nm), $q_{poussières}$ la quantité de poussières dans la pièce (g), $f_{om-part}$ la fraction organique dans les particules en suspension ($f_{om-part} = 0,4$), $f_{om-poussières}$ la fraction organique dans les poussières ($f_{om-poussières} = 0,2$), $[PART]$ la concentration des particules en suspension dans la pièce ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), ρ_{part} la masse volumique des particules en suspension ($10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$), $\rho_{poussières}$ la masse volumique des poussières ($2\cdot 10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$), S l'aire des surfaces de la pièce (murs, sol, plafond) (m^2), $[Poussières]$ l'empoussièrément moyen de la pièce ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$) et A l'aire de la surface au sol de la pièce (m^2)

B.1.2. Choix des formulations commerciales : sprays aérosol et diffuseurs électriques

L'application de substances pesticides dans les environnements intérieurs peut se faire de multiples manières. On peut tout d'abord distinguer les applications directes ponctuelles (sprays aérosol, diffuseurs électriques, fumigènes...) et les sources d'émission continues (typiquement après un traitement curatif de la structure d'un bâtiment, ou en raison du traitement initial des matériaux de construction).

Pour les applications ponctuelles, les fabricants proposent différents types de formulations commerciales, c'est-à-dire différents mélanges de substances actives ou d'adjuvants et différents modes d'application destinés à faciliter l'utilisation des insecticides et à augmenter leur efficacité. Parmi ces formulations, on distingue d'une part les produits prêts à l'emploi, ce qui est le cas des insecticides à usage domestique tels que les sprays, les diffuseurs électriques, les spirales, voire les poudres, les granulés ou les fumigènes, et d'autre part les insecticides à usage professionnel, qui sont des produits à diluer dans l'eau avant utilisation : poudres mouillables, granulés autodispersibles, concentrés émulsionnables, suspensions liquides concentrées, concentrés solubles.

Cette étude se concentre sur les formulations commerciales à usage domestique disponibles commercialement (principalement en grande distribution). Parmi les formulations communément retrouvées sur le marché français pour des applications directes ponctuelles sont distingués :

- Les aérosols, qui sont des suspensions de particules solides ou liquides. Associées au gaz propulseur, ces formulations contiennent des solvants, des additifs et un ou plusieurs ingrédients actifs. Deux catégories sont par ailleurs distinguées pour les aérosols : les sprays et les nébulisateurs.
- Les diffuseurs, à recharge liquide ou solide. Ils peuvent être électriques, mais il existe aussi des diffuseurs permanents, appelés cassettes ou plaquettes, destinés à émettre les substances actives en continu dans l'atmosphère par évaporation.
- Les fumigènes, qui permettent d'obtenir des aérosols de très petite taille (particules dont le diamètre est compris entre 0,001 et 0,1 μm). Les particules générées par la combustion des fumigènes peuvent pénétrer dans tous les interstices des bâtiments, afin d'avoir une action dans des endroits où les aérosols ne sont pas efficaces.
- Les appâts, dont l'effet attractif les rend très efficaces, en particulier pour lutter contre les cafards. Ils sont en général placés directement au plus près des endroits infestés.

- Les spirales, qui ont un effet insecticide pendant la combustion. Ces produits sont principalement destinés à un usage extérieur.
- Les poudres, qui sont appliquées par épandage et sont principalement utilisées pour traiter les fissures, les gaines, etc.
- Les colliers et dispositifs antiparasitaires pour animaux.
- Les dispositifs antiparasitaires humains

L'étude se concentrera sur les applications les plus communes, que sont les diffuseurs électriques et les sprays, très largement utilisés par la population française pour lutter contre les insectes dans les logements (moustiques, mouches, guêpes, insectes rampants...), en particulier pour la famille chimique des pyréthriinoïdes (Lecomte, 2005 ; Bouvier *et al.*, 2006).

B.1.2.1. Diffuseurs électriques

Le premier volet de l'étude se concentre spécifiquement sur l'étude de deux pyréthriinoïdes couramment utilisées comme substances actives dans les recharges pour diffuseurs électriques : la transfluthrine et la pralléthrine (Figure 12). Trois recharges disponibles commercialement sont étudiées (Tableau 6).

Tableau 6 : *Caractéristiques des recharges étudiées pour les diffuseurs électriques*

Substance active	Formulation commerciale	Marque	Teneur (% en masse)
Transfluthrine	Solide	RAID	13,4
Transfluthrine	Liquide	BAYGON	0,88
Pralléthrine	Liquide	RAID	1,2

Deux types de formulations commerciales sont étudiées : les recharges dites « solides », qui sont constituées d'un support solide (plaquette) sur lequel est absorbée la préparation commerciale contenant la substance active (Figure 14.a.) et les recharges dites « liquides » qui sont constituées d'un réservoir contenant un mélange de solvants et d'additifs dans lequel la substance active est diluée (Figure 14.b.). La présence de la même molécule active (transfluthrine) dans les deux types de formulation permettra d'étudier l'influence de la formulation sur l'émission des pesticides et des additifs.

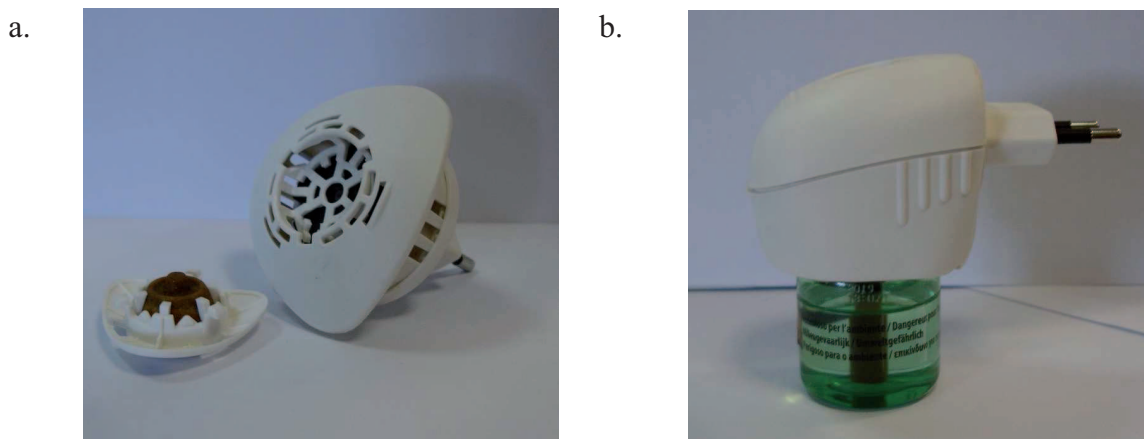


Figure 14 : *Visuels des recharges étudiées
Formulations commerciales solide (a) et liquide (b)*

Le principe du fonctionnement de ces prises consiste en l'émission des substances actives par chauffage de la recharge à l'aide d'une résistance électrique qui entraîne l'évaporation des composés présents (Brevet US 6 909 840 B2, 2005). Avec ce type de dispositif, la molécule active et les adjuvants sont émis en phase gazeuse (Noguchi *et al.*, 2005).

En raison de leur faible pression de vapeur, de l'ordre de 10^{-4} Pa (Tableau 4), il est néanmoins possible que les molécules pesticides se condensent après leur émission sur les surfaces présentes dans la pièce (particules en suspension, murs, objets...). Afin de d'estimer l'importance de ces phénomènes de condensation ou de nucléation (cf. B.1.1.2), les concentrations maximales (saturantes) en phase gazeuse des deux pesticides étudiés ont été calculées à partir de l'Equation 1 en supposant un comportement de gaz parfait. Les concentrations saturantes de la transfluthrine et de la pralléthrine en phase gazeuse, à une température de 20°C et sous une pression de 1 atm sont respectivement de $61,7 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $44,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. En dessous de cette limite, ces pesticides sont donc a priori exclusivement sous forme gazeuse.

Le modèle développé par Weschler et Nazaroff (2008) sur l'équilibre de distribution des COSV dans les environnements intérieurs permet par ailleurs d'estimer la distribution du pesticide à l'équilibre entre la phase gazeuse, les surfaces, les particules en suspension et les poussières (Equation 3). Différentes hypothèses de travail, spécifiques à l'environnement de l'étude et aux conditions expérimentales sont néanmoins nécessaires pour effectuer cette évaluation.

B.1.2.2. Bombes aérosols - sprays

Le second volet de ce travail, orienté sur l'étude des sprays insecticides, se concentre sur l'analyse de la tétraméthrine, la perméthrine et la cyperméthrine, molécules

communément rencontrées pour ce type de formulation dans le commerce. Le pipéronyl butoxide (PBO), adjuvant de formulation couramment ajouté aux substances actives pyréthrinoïdes afin d'accroître leur potentiel pesticide est également étudié (Tableau 4).

Le mode d'épandage par pulvérisation des sprays commerciaux, qui contiennent un mélange de substances actives, de solvants et d'émulsifiants, est particulièrement favorable à la formation d'aérosols ([Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989](#)). En effet, les gouttelettes formées pendant l'application servent de support aux processus de sorption (cf. B.1.1.2), ce qui permet aux substances pesticides d'être émises sous la forme d'aérosol. D'autre part, les caractéristiques physico-chimiques (concentrations saturantes faibles - Tableau 7) de ces molécules ainsi que les quantités importantes épandues sur un temps très court, permettant un effet knock-down rapide, sont susceptibles de favoriser les mécanismes de condensation ou nucléation (cf. B.1.1.2). Par conséquent, ces molécules actives provenant de sprays insecticides sont probablement émises en grande partie sous forme d'aérosols dans les environnements intérieurs.

Tableau 7: Concentrations maximales atteignables en phase gazeuse à 20°C et 1 atm pour les pyréthrinoïdes étudiés et le PBO

	Concentrations saturantes ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
Perméthrine	$1,56\cdot 10^{-1}$
Cyperméthrine	$3,20\cdot 10^{-3}$
Tétraméthrine	$3,74\cdot 10^{-1}$
PBO	72,4

De nombreuses formulations combinent plusieurs substances actives complémentaires, afin de pallier aux problèmes des applications multiples et éviter l'apparition de résistances. Les pyréthrinoïdes de synthèse présentes dans les formulations choisies (Tableau 8) sont mesurés pendant et immédiatement après leur pulvérisation.

Tableau 8: Caractéristiques des sprays étudiés

Marque de la formulation commerciale	Substance active, teneur (% en masse)	Insectes cibles
Cobra	Cyperméthrine (0,22%) Pyréthrines (0,0625%)	Insectes rampants
Caussade	Perméthrine (0,05%) PBO (0,25%) Tétraméthrine (0,3%)	Insectes volants
Insecticide Casino	Tétraméthrine (0,25%) Cyperméthrine (0,40%)	Insectes rampants

B.2. Description de l'appareillage pour le prélèvement et l'analyse en ligne

Le choix des techniques analytiques mises en œuvre pendant cette étude doit répondre à une problématique fondamentale de résolution temporelle, du fait de la variabilité importante des concentrations en pesticides lors de l'épandage par sprays ou diffuseurs électriques dans les environnements intérieurs. Il est donc absolument nécessaire de disposer de techniques présentant des fréquences de mesure élevées par rapport aux vitesses de variation des concentrations. Le choix s'est donc porté sur des techniques dites d'analyse en ligne permettant de s'affranchir de l'étape de prélèvement.

La seconde exigence concerne la capacité de ces appareils à mesurer les pesticides à la fois en phase gazeuse et en phase particulaire. L'analyse de ces deux phases est essentielle puisque les produits insecticides sont pour la plupart des COSV (pression de vapeur saturante inférieure à 10^{-4} Pa - Tableau 4). D'un point de vue sanitaire, la mesure séparée de ces deux phases est en outre cruciale car les composés chimiques gazeux et particulaires n'ont pas le même mode d'exposition et n'agissent pas de la même manière. En effet, les polluants sous forme d'aérosol pénètrent plus ou moins profondément dans le système respiratoire en fonction de leur taille (cf. A.1.1.1). Les effets sanitaires liés à l'exposition à des aérosols dépendent donc de la concentration en aérosol mais aussi de nombreux autres facteurs, tels que la composition chimique, la taille, la forme et la densité des particules. A l'inverse, l'évaluation des doses d'exposition à des substances présentes en phase gazeuse est principalement gouvernée par la concentration.

Dans ce contexte, le choix des techniques analytiques s'est donc orienté vers trois appareils de mesure en ligne :

- un HS-PTR-MS (*High Sensitivity-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometer*) pour la mesure de la phase gazeuse,
- un HR-ToF-AMS (*High Resolution-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer*) pour l'analyse de la composition chimique de l'aérosol en fonction de sa taille dans une gamme granulométrique comprise entre 0,05 et 1 μm ,
- un SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) pour déterminer la distribution granulométrique de l'aérosol

Ainsi, le suivi de deux molécules insecticides présentes dans les diffuseurs électriques sera réalisé à l'aide de l'HS-PTR-MS pour la phase gazeuse largement majoritaire. Le SMPS sera également utilisé en parallèle, afin d'évaluer si des mécanismes de nucléation ou de condensation se produisent d'une part, et pour déterminer la concentration des particules en suspension disponibles pour les processus de sorption

d'autre part. Par ailleurs, la stratégie analytique mise en œuvre pour le suivi des concentrations de pesticides après vaporisation des sprays inclut la mesure en ligne des aérosols à l'aide du SMPS (distribution granulométrique) et de l'HR-ToF-AMS (caractérisation de la composition chimique de l'aérosol en fonction de sa taille) et la mesure en ligne des composés gazeux à l'aide du HS-PTR-MS.

Une description plus exhaustive de ces techniques, par ailleurs rarement utilisées en atmosphère intérieure (Weschler, 2011) est réalisée dans les parties B.2.1, B.2.2 et B.2.3.

B.2.1. High Sensitivity-Proton Transfer Reaction-Mass Spectrometry

L'analyse des émissions gazeuses de pesticides est effectuée par un HS-PTR-MS (Ionicon GmbH) afin d'étudier qualitativement et quantitativement les molécules présentes en phase gazeuse.

Cet appareillage permet une détection et une quantification en temps réel et sans prétraitement d'une grande variété de composés organiques présents dans l'atmosphère. Il est généralement utilisé pour la détection de COV lors d'expérimentations en laboratoire ou de campagnes de terrain (Blake *et al.*, 2009 ; Schwarz *et al.*, 2009 ; Ambrose *et al.*, 2010). La description détaillée de ce système a fait l'objet de plusieurs publications (Lindinger *et al.*, 1998 ; de Gouw et Warneke, 2007). C'est la première fois à notre connaissance que ce type de spectromètre de masse est utilisé pour la mesure en ligne de pesticides.

Brièvement, un HS-PTR-MS est constitué des trois éléments suivants (Figure 15) :

- une source d'ions H_3O^+ (appelé ions précurseurs) formés à partir de vapeur d'eau ultra pure,
- une chambre de réaction, appelée *drift tube*, où règne un vide de l'ordre de 2 mbar et où s'effectue la réaction de transfert des protons vers les composés organiques volatils (COV)
- un analyseur de masse quadripolaire (*ion detection system*) qui analyse les ions produits dans le *drift tube* en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

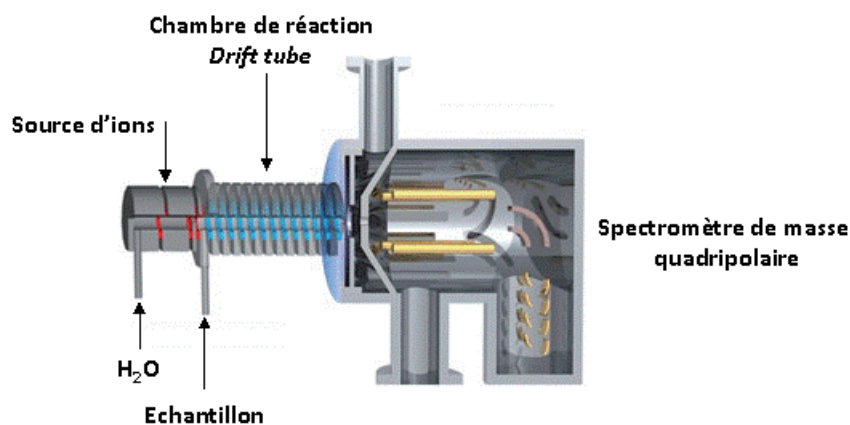
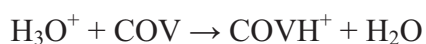


Figure 15 : Principe de fonctionnement du HS-PTR-MS

Dans la source d'ions, les ions H_3O^+ sont produits en forte concentration par une cathode creuse à décharge à partir d'eau ultra-pure. Les ions H_3O^+ ainsi formés sont injectés dans la chambre réactionnelle (*drift tube*) où ils réagissent avec les espèces gazeuses présentes, si leur affinité protonique (AP) est supérieure à celle de l'eau ($\text{AP}(\text{H}_2\text{O}) = 691,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, Hunter *et al.*, 1998). En raison des faibles affinités protoniques des constituants majoritaires de l'air ($\text{AP}(\text{N}_2) = 493,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{AP}(\text{CO}_2) = 540,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{AP}(\text{O}_2) = 421,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{AP}(\text{O}_3) = 625,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) ceux-ci subissent des collisions non réactives avec les ions H_3O^+ , se comportant ainsi en gaz tampon. Pour les espèces ayant une affinité protonique supérieure à $691 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le transfert de proton s'effectue en revanche selon la réaction suivante :



Ce mode d'ionisation chimique dit « doux », permet une faible fragmentation des composés analysés (Lindinger *et al.*, 1998 ; Hewitt *et al.*, 2003). Les ions COVH^+ sont ensuite séparés par un quadripôle selon leur rapport m/z et quantifiés à l'aide d'un multiplicateur d'électrons qui amplifie le signal.

Compte tenu de ses caractéristiques et particulièrement en raison de l'abondance des protons formés dans la source d'ions, le HS-PTR-MS est extrêmement sensible. Ses limites de détection sont de l'ordre de quelques dizaines de pptv pour une large gamme de composés organiques (Warneke *et al.*, 2001 ; De Gouw et Warneke, 2007).

L'absence de technique séparative en amont de l'HS-PTR-MS complique néanmoins l'étude qualitative des composés car il existe un risque de superposition entre les ions de même rapport m/z , notamment dans le cas de mélanges complexes comme ceux d'une matrice réelle d'air par exemple. Aussi, il convient de connaître précisément les modes de fragmentation des molécules étudiées et de vérifier que les abondances relatives des ions caractéristiques sont identiques à celles des gaz étalons. En ce qui concerne l'analyse quantitative des espèces, il est possible d'estimer les concentrations des

composés détectés à partir de leurs constantes cinétiques de protonation, disponibles dans la littérature pour de nombreux COV (Zhao et Zhang, 2004 ; Cappellin *et al.*, 2012). Une seconde stratégie plus précise consiste à calibrer l'HS-PTR-MS à l'aide d'un flux de gaz étalon de concentration connue. Pour les pesticides étudiés, il n'existe à ce jour pas de données concernant leurs constantes cinétiques de protonation et aucun gaz étalon n'est de plus disponible dans le commerce. Il est donc nécessaire de maîtriser la génération des pesticides en phase gazeuse afin d'étalonner l'HS-PTR-MS.

Deux modes de mesure sont disponibles pour cet appareil :

- Le mode scan, qui permet de balayer tous les ions compris entre deux rapports m/z . Le minimum est en général fixé à m/z 21, qui correspond à l'isotope $H_3^{18}O^+$ de l'ion précurseur, permettant ainsi de normaliser le signal par rapport à la quantité d'ions précurseurs, et le maximum dépend de la masse nominale maximum des molécules recherchées (MH^+ , soit $M+1$). Ce mode permet de réaliser les spectres de masses des molécules pour déterminer les fragments caractéristiques, mais également d'acquérir « l'empreinte spectrale » d'une atmosphère.
- Le mode MID (*Multiple Ion Detection*) permet de sélectionner un nombre restreint d'ions d'intérêt (caractéristiques de la molécule recherchée, par exemple). Pour le traitement quantitatif des données, il est néanmoins nécessaire de mesurer m/z 21 ($H_3^{18}O^+$), m/z 30 (NO^+), m/z 32 (O_2^+) et m/z 37 (cluster $H_3^{18}O^+$, H_2O), en plus des ions caractéristiques. L'ion m/z 21 est nécessaire à la quantification des composés car il est représentatif de la concentration des ions précurseurs. L'ion m/z 37, correspondant au premier cluster de l'eau, permet de suivre une éventuelle influence de l'humidité sur la sensibilité de l'appareil. Enfin, les ions NO^+ et O_2^+ permettent un suivi des paramètres de la source. Ils ne doivent pas excéder quelques pourcents de l'ion précurseur, afin d'éviter une fragmentation trop importante des molécules.

Le temps d'accumulation sur chaque m/z peut également être ajusté entre 100 ms et 5 min. Un compromis entre la fréquence de mesure souhaitée (plus élevée quand le temps d'accumulation est faible) et la sensibilité (meilleure quand le temps d'accumulation est élevé) doit être trouvé. A temps d'accumulation égaux, le mode MID permet d'avoir une fréquence de mesure plus élevée.

Les conditions analytiques appliquées lors de l'utilisation du HS-PTR-MS dans cette étude sont les suivantes :

- pression dans la chambre de réaction : 2,2 mbar
- $E/N = 134 \text{ Td}$ avec $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V.cm}^2$, E étant le champ électrique (V.cm^{-1}) et N le nombre de molécules d'air dans la chambre de réaction (cm^{-3}), soit une tension appliquée dans la chambre de réaction de 600 V.

B.2.2. High Resolution-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer

L'analyse des émissions particulières de pesticides est effectuée par un HR-ToF-AMS (Aerodyne Research Inc.) qui permet de caractériser la composition chimique des aérosols en fonction de leur taille.

Cet instrument permet une mesure en ligne des particules non réfractaires de diamètre compris entre 50 et 1000 nm (Jayne *et al.*, 2000). Il associe une analyse qualitative et quantitative de la composition chimique des particules par spectrométrie de masse. La version initiale de l'appareil comprenait un spectromètre de masse quadripolaire apportant des informations spectrales moyennes sur les particules (Jayne *et al.*, 2000 ; Canagaratna *et al.*, 2007). La version utilisée dans ce projet intègre un spectromètre de masse à temps de vol à haute résolution ($R = 2000$ pour le mode utilisé) (Drewnick *et al.*, 2005 ; De Carlo *et al.*, 2006) permettant d'obtenir un spectre masse complet pour chaque particule analysée.

L'HR-ToF-AMS est constitué de trois principales sections (Figure 16) :

- l'arrivée d'air (*aerosol inlet*) : le nuage de particules est focalisé par un système de lentilles aérodynamiques, afin de former un faisceau étroit de particules,
- une chambre de mesure du diamètre aérodynamique de l'aérosol (PToF – *Particles Time of Flight*), déterminé par le temps de vol de la particule entre l'entrée de la chambre et l'étape de vaporisation de la particule,
- la section permettant de déterminer la composition chimique des particules, où se déroulent la vaporisation de l'aérosol, l'ionisation des gaz par impact électronique et leur analyse à l'aide du spectromètre de masse à temps de vol.

Les particules, une fois focalisées par les lentilles, passent dans la chambre de mesure du diamètre aérodynamique où elles sont accélérées par de la chute de pression (10^{-5} Pa). Un disque fendu (*chopper*) tournant à une fréquence de 100 à 150 Hz permet de moduler le mode de transmission du faisceau de particules.

Celui-ci peut opérer selon trois positions :

- La position fermée (*closed*), qui permet de bloquer complètement le passage des particules. Le spectromètre de masse ne détecte alors que le bruit de fond dû aux gaz qui continuent d'être transmis.
- La position ouverte (*open*), qui laisse passer simultanément et en continu toutes les particules et les gaz.
- La position *chopped* pour laquelle la transmission des particules est alternative. Les particules passent « par paquets », permettant ainsi de mesurer leur temps de vol entre le *chopper* et le détecteur (Jayne *et al.*, 2000), nécessaire à l'évaluation de leur diamètre aérodynamique.

Les particules sont ensuite vaporisées au fur et à mesure de leur arrivée par impact sur une surface de tungstène chauffée à 600°C environ. L'ionisation subséquente par impact électronique (70 eV) permet une détection quantitative de la composition chimique des particules par spectrométrie de masse.

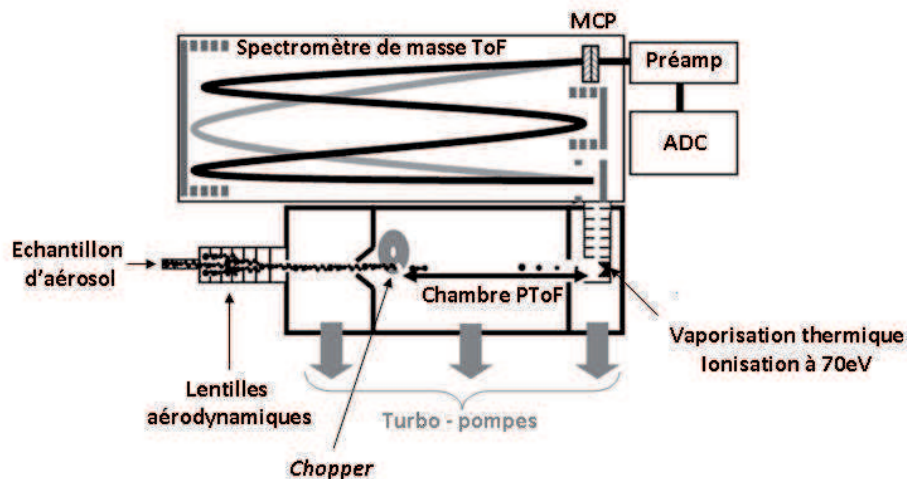


Figure 16 : Schéma du HR-ToF-AMS (DeCarlo *et al.*, 2006)

Afin d'obtenir une caractérisation chimique résolue en taille, deux modes de fonctionnement sont opérés en alternance (Jimenez *et al.*, 2003) pendant la mesure de l'aérosol :

- Le mode MS (*mass spectra*), qui permet de mesurer le spectre de masse moyen des particules, est utilisé pour réaliser une analyse quantitative de l'aérosol. Afin d'augmenter la sensibilité de la mesure en mode MS, le *chopper* est alternativement en position ouverte pour faire passer le plus possible de particules, puis en position fermée pour soustraire le spectre de masse des gaz présents dans le bruit de fond.

- Le mode PToF est réalisé lorsque le disque est en position *chopped* et qu'il ne laisse passer les particules que « par paquets ». Ce mode permet de moduler le faisceau de particules et ainsi d'obtenir des informations spectrales sur chaque particule (spectre de masse complet pour chaque particule analysée).

Il existe également le mode BFSP (*Brute Force Single Particle*) qui permet de réaliser des mesures de l'efficacité d'ionisation à partir de la génération d'un aérosol monodispersé de nitrate d'ammonium (Annexe 1). L'efficacité d'ionisation (IE) est une grandeur sans unité, correspondant au nombre d'ions détectés par rapport à un nombre initial de molécules-mère prélevées. Cette valeur d'IE, nécessaire pour réaliser des mesures quantitatives, est spécifique à chaque espèce chimique (Canagaratna *et al.*, 2007) :

$$C_s = \frac{M_s \cdot 10^{12}}{IE_s \cdot Q \cdot N_A} \cdot I_s \quad (5)$$

Où C_s est la concentration en masse de l'espèce considérée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), M_s est la masse molaire de l'espèce considérée ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), N_A est le nombre d'Avogadro, Q est le débit volumique de prélèvement de l'HR-ToF-AMS ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$), IE_s est l'efficacité d'ionisation de l'espèce considérée, I_s est l'intensité électrique mesurée par le multiplicateur d'électrons pour un ratio m/z spécifique (en cps ou Hz).

En pratique, l'efficacité d'ionisation n'est déterminée que pour le nitrate d'ammonium. Une valeur d'efficacité d'ionisation relative (RIE) est alors appliquée pour les autres espèces (Canagaratna *et al.*, 2007 ; Jimenez *et al.*, 2003) :

$$\frac{IE_s}{M_s} = RIE_s \frac{IE_{NO_3}}{M_{NO_3}} \quad (6)$$

Où M_{NO_3} est la masse molaire du nitrate d'ammonium ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), IE_{NO_3} est l'efficacité d'ionisation du nitrate d'ammonium et RIE_s est l'efficacité d'ionisation relative de l'espèce considérée. La valeur moyenne de RIE pour les organique est par exemple égale à 1,4.

En ce qui concerne la gamme de taille des particules mesurées par l'HR-ToF-AMS, celle-ci est conditionnée par l'efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques situées à l'entrée de l'appareil. En théorie, l'HR-ToF-AMS mesure les particules comprises entre 50 et 1000 nm (Jayne *et al.*, 2000) (Figure 17).

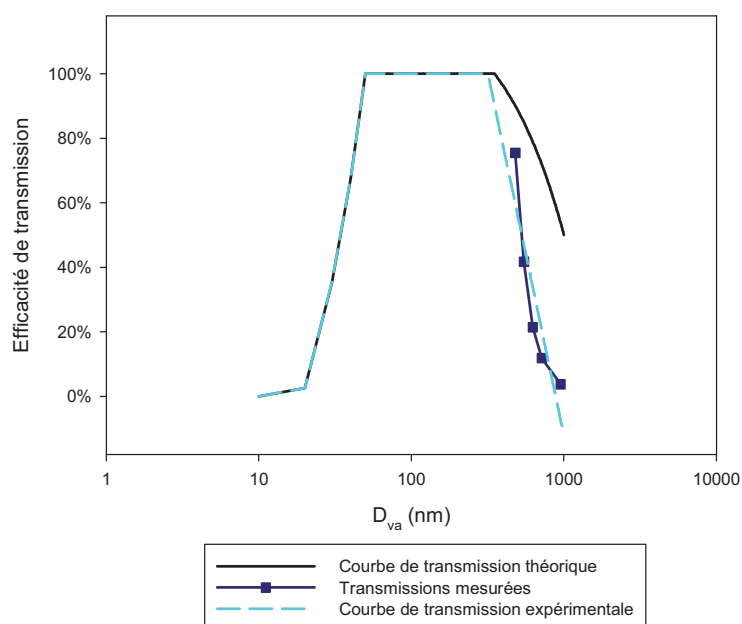


Figure 17 : *Efficacité de transmission théorique et expérimentale des lentilles aérodynamiques en fonction de la taille des particules (Jayne et al., 2000)*

En pratique, la courbe expérimentale de transmission montre que cet appareil mesure les particules sur l'intervalle $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$, avec un diamètre de coupure, correspondant au diamètre pour lequel la transmission est de 50 %, autour de 470 nm (Figure 17). Il est probable que le manque d'optimisation du paramétrage des lentilles aérodynamiques soit à l'origine d'un diamètre expérimental de coupure aussi petit, même s'il reste difficile en pratique d'atteindre réellement 1 μm .

En mode PToF, les données peuvent être corrigées de la transmission en tenant compte de la courbe expérimentale de transmission. En revanche, le mode MS ne permet pas de faire cette correction. Les performances de l'HR-ToF-AMS en termes de gamme de taille des particules mesurées sont donc les suivantes : en mode PToF corrigé, la gamme de taille des particules mesurées est $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$ avec une efficacité de transmission corrigée à 100 %, et en mode MS, la gamme de taille est $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$, avec un diamètre de coupure à 470 nm.

De même que pour le HS-PTR-MS, le HR-ToF-AMS n'est pas une technique séparative. Les spectres de masse obtenus représentent donc une combinaison linéaire de spectres des différentes espèces présentes, pondérés par leurs concentrations respectives et leurs efficacités de détection (efficacité de transmission et d'ionisation relative). Allan *et al.* (2004) a par conséquent développé une méthode permettant de déconvoluer les spectres de masse « bruts » (mesurés) en spectres de masse d'espèces chimiques ou de groupes d'espèces distincts, à l'aide de matrices, appelées tables de fragmentation. Le traitement des données ainsi mesurées permet d'identifier de grandes

classes de composés tels que les sulfates, les nitrates, l'ammonium, les espèces organiques, etc.

Si l'identification des composés inorganiques les plus classiques peut être réalisée en raison de leur fragmentation simple, n'ayant pas d'interférence significative avec d'autres composés présents dans l'aérosol (DeCarlo *et al.*, 2006), l'identification d'espèces organiques particulières est généralement difficile (Canagaratna *et al.*, 2007). Seule la famille des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), particulièrement stable et conduisant à une fragmentation simple et caractéristique, a pour l'instant pu être identifiée séparément (Marr *et al.*, 2005 ; Dzepina *et al.*, 2007).

B.2.3. Scanning Mobility Particle Sizer

Un système SMPS (Grimm Aerosol Technik) permettant une mesure en ligne du nombre de particules et de leur distribution granulométrique a été utilisé en complément du HR-ToF-AMS. Le SPMS permet de mesurer des particules dont le diamètre de mobilité électrique est compris entre 11,1 et 1083,3 nm, répartis en 44 classes de taille (canaux).

L'appareil est constitué d'une colonne DMA (*long-Differential Mobility Analyser*) et d'un compteur de particules (*Condensation Particle Counter*, CPC 5403 – GRIMM) (Figure 18).

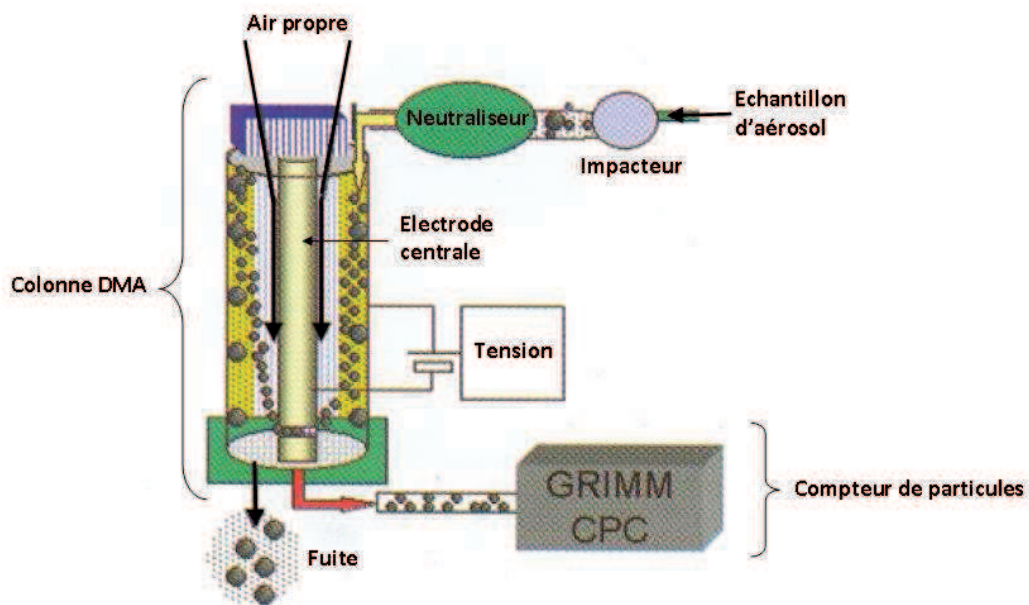


Figure 18 : Schéma d'un SMPS (Ecomesure)

Le mode de fonctionnement du SMPS consiste à prélever l'échantillon d'aérosol à travers un impacteur puis un neutraliseur contenant une source radioactive scellée (Américium(Am)-241) afin d'obtenir un état de charge moyen constant et une

distribution de charges de l'aérosol connue. L'aérosol est ensuite acheminé dans la colonne DMA où un débit d'air propre est ajouté afin d'assurer un flux laminaire et de protéger l'électrode sélective centrale. L'électrode centrale balaie dans le temps différentes gammes de tension électrique, permettant ainsi de discriminer les particules en fonction de leur taille. En effet, à chaque valeur de tension correspond une certaine mobilité électrique de particules. Seules les particules possédant cette mobilité électrique sont transmises par la colonne DMA vers le compteur de particules. Cette mobilité électrique dépend de deux facteurs : l'état de charge d'une part, qui est connu et homogénéisé grâce à l'action du neutraliseur et le diamètre de mobilité électrique d'autre part. A chaque gamme de tension appliquée correspond donc une seule taille de particules. Le prélèvement en sortie de DMA se fait ensuite par un orifice calibré pour une taille de particules unique correspondant à une tension donnée de l'électrode centrale. La concentration de particules d'une même taille est mesurée à l'aide du compteur de particules (CPC) (Ecomesure).

Si le HR-ToF-AMS permet de déterminer le diamètre aérodynamique des particules en mesurant le temps de vol dans la chambre de mesure (cambre PToF – Figure 16), le SMPS détermine quant à lui le diamètre de mobilité électrique des particules par mesure de la mobilité électrique sur différents canaux. La relation (Equation 7) entre ces diamètres est la suivante :

$$D_{aéro} = D_{mob} \cdot \chi \cdot d \quad (7)$$

Avec $D_{aéro}$ le diamètre aérodynamique de la particule (nm), D_{mob} le diamètre de mobilité électrique (nm), χ le facteur de forme dynamique de la particule et d la densité de la particule. Le facteur de forme dynamique de la particule est égal au rapport entre la force de trainée exercée sur la particule et la force de trainée exercée sur une sphère de même volume que la particule (Hervé-Bazin, 2007).

B.2.4. Optical Particle Counter

Un compteur optique de particules (OPC, *Optical Particle Counter*, PDM 1-108, Grimm Aerosol Technik), permettant une mesure en ligne du nombre de particules et de leur distribution granulométrique sur un intervalle de diamètre compris entre 0,3 à 20 μm (15 canaux), a été utilisé en complément du HR-ToF-AMS et du SMPS. Le principe de cet instrument est basé sur la mesure de l'angle de la lumière diffusée par la particule. Un faisceau laser est focalisé sur la zone de passage des particules. L'angle de diffusion est ensuite mesuré par un détecteur (Figure 19) et les diamètres sont déterminés à partir des spectres de diffusion angulaire (INERIS, 2004).

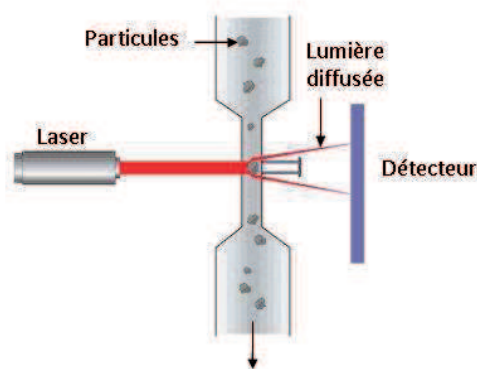


Figure 19 : Schéma du principe de fonctionnement de l'OPC (source : www.machinerylubrication.com)

Les diamètres mesurés par cette technique sont donc des diamètres optiques, qui ne sont pas directement proportionnels aux diamètres géométriques ou aérodynamiques, du fait de la non-sphéricité des particules, de l'éventuelle absorption de la lumière ou du manque d'homogénéité de l'indice de réfraction de certaines particules.

B.3. Analyse des prélèvements off-line

B.3.1. Analyse des formulations commerciales

Une analyse séparative des formulations commerciales est réalisée afin d'étudier leur complexité. En effet, outre la présence de la (ou des) substance(s) active(s), les formulations commerciales contiennent également de nombreux additifs facilitant leur épandage et améliorant leur dispersion. L'analyse qualitative de ces mélanges permet ainsi de déterminer en partie leur composition mais également de vérifier la présence éventuelle d'ions dont le rapport m/z pourrait interférer avec ceux des ions caractéristiques des pesticides.

B.3.1.1. Diffuseurs électriques

Il est probable que d'importantes différences existent entre les types de formulations commerciales (liquides versus solides), en particulier en ce qui concerne la présence d'additifs de formulation dans les recharges liquides. Afin d'étudier ces différences, une analyse de la phase gazeuse émise pendant le branchement des deux types de recharges de transfluthrine (liquide et solide) a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS) (Thermo Scientific® TSQ Quantum XSL).

Les recharges sont successivement branchées dans un petit volume d'émission (43 L). Un prélèvement gazeux de 50 µL est réalisé à l'aide d'une seringue gaz, puis injecté en GC-MS/MS en mode *splitless*. Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes :

- ionisation par impact électronique (70 eV)
- température de la source d'ions : 250°C
- température de l'injecteur : 250°C
- type de colonne : 5 % Phenyl (équiv.) Polysilphenylene-siloxane, 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film 0,25µm
- gaz porteur : hélium (1 mL.min⁻¹)
- température de la ligne de transfert : 280°C
- programme de température : 50°C (2 min), 50-150°C (10°C.min⁻¹), 150°C (2 min), 150-200°C (5°C.min⁻¹), 200°C (2 min), 200-300°C (15°C.min⁻¹), 300°C (5 min).

B.3.1.2. Bombes aérosols

L'étude de la composition des sprays aérosol est réalisée pour la phase liquide et la phase gazeuse (espace de tête) à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS/MS) (Thermo Scientific TSQ Quantum XSL). Cette analyse avec une technique séparative est cruciale pour le traitement ultérieur des données de l'HR-ToF-AMS car elle va permettre de déterminer si des ions caractéristiques du pesticide sont susceptibles d'interférer avec d'autres ions issus des additifs.

Les sprays sont recueillis dans un flacon doté d'un bouchon fermé par un septum permettant le prélèvement de l'espace de tête à l'aide d'une seringue. Un prélèvement gazeux de 50 µL est réalisé à l'aide d'une seringue gaz, puis injecté en GC-MS/MS en mode *splitless* selon les conditions analytiques utilisées pour l'analyse de la phase gazeuse émise pendant le branchement des diffuseurs électriques (cf. B.3.1.1).

L'analyse de la phase liquide est réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (MS/MS) après dilution du mélange commercial dans du dichlorométhane, selon les conditions analytiques suivantes :

- ionisation par impact électronique (70 eV)
- température de la source d'ions : 250°C
- température de l'injecteur : 250°C
- volume d'injection : 1 µL
- type de colonne : 5 % Phenyl (équiv.) Polysilphenylene-siloxane, 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film 0,25µm
- gaz porteur : hélium (1 mL.min⁻¹)
- température de la ligne de transfert : 280°C

- programme de température : 50°C (2 min), 50-200°C (15°C.min⁻¹), 200°C (2 min), 200-300°C (5°C.min⁻¹), 300°C (3 min).

B.3.2. Analyse des filtres

B.3.2.1. Extraction des filtres

La nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS développée dans les paragraphes C.3 et C.4 nécessite d'être validée. Pour ce faire, une comparaison des résultats HR-ToF-AMS est réalisée en les confrontant aux résultats de prélèvements *off-line* sur filtre PTFE / fibre de verre (PALLFLEX, 47 mm), suivis d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS et GC-MS/MS, Thermo Scientific PolarisQ Ion Trap GC/MSn et Thermo Scientific TSQ Quantum XSL, respectivement) ou couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) (ThermoElectron Corporation Trace GC-ULTRA). Une fois le prélèvement sur filtre réalisé, ceux-ci sont immédiatement extraits dans 5 mL de méthanol, puis passés pendant 10 minutes aux ultrasons. Les solutions extraites sont réfrigérées pour être conservées.

Si les prélèvements de perméthrine et de PBO ont pu être analysés directement après extraction par GC-FID et GC-MS respectivement, la sensibilité des appareils testés (GC-MS, GC-MS/MS et GC-FID) se révèle insuffisante pour que les prélèvements de cyperméthrine et de tétraméthrine puissent être analysés quantitativement. Les différents tests réalisés montrent que la détection de ces pyréthriinoïdes mis en solution dans le méthanol est considérablement réduite par rapport à des solutions réalisées dans l'acétone. Une désactivation de la colonne chromatographique par le méthanol est suspectée du fait de la polarité importante de ce solvant, entraînant ainsi une augmentation significative du bruit de fond et donc de la limite de détection. Un changement de solvant apparaît donc nécessaire pour ces composés. Le principe général consiste donc à évaporer partiellement le méthanol des solutions initiales (gamme de concentration et échantillons) puis de diluer la solution concentrée ainsi obtenue avec de l'acétone. Un standard interne est également ajouté avant l'étape de concentration afin de prendre en compte les éventuelles pertes que pourrait induire ce changement de solvant.

En pratique, afin d'éviter d'ajouter une incertitude supplémentaire à ce protocole de changement de solvant, les quantités de solutions utilisées et les volumes de solvant sont déterminés par pesée (balance micrométrique Denver Instrument, SI-215D, masse maximale 60 g ; précision $\pm 0,01$ mg). Un pesticide de la famille des pyréthriinoïdes est utilisé en qualité de standard interne. La transfluthrine, non étudiée dans le contexte des aérosols, est choisie du fait de ses caractéristiques physico-chimiques proches des

composés analysés. Le protocole de changement de solvant est le suivant : environ 2 mL de la solution échantillon et 1 mL de la solution de standard interne sont pesés précisément dans un flacon propre. Ce mélange est ensuite transféré dans une cellule de concentration. Afin de récupérer l'intégralité de la solution d'échantillon, le flacon contenant le mélange de solution échantillon et de standard interne est rincé trois fois avec 2 mL de méthanol et ajouté à la cellule de concentration. Cette solution est concentrée jusqu'à 0,5 mL à l'aide d'un concentrateur (Zymark TurboVap II Evaporator). La solution concentrée est par la suite transférée dans un flacon propre et sec puis la cellule de concentration est rincée à l'aide d'acétone. Par pesée, la solution est ensuite complétée à environ 5 mL avec de l'acétone. La solution obtenue est finalement filtrée (filtre seringue PTFE 0,20 µm) avant d'être analysée en GC-MS/MS. Un traitement similaire des gammes de concentration est également réalisé afin de rester dans les mêmes conditions que pour les échantillons.

B.3.2.2. Analyse des filtres

L'analyse des prélèvements *off-line* est réalisée à l'aide des techniques suivantes :

- La perméthrine est analysée dans le méthanol en GC-FID, en injection grand volume (PTV-LVI), avec l'alachlore en qualité de standard interne,
- Le pypéronyl butoxide (PBO) est analysé dans le méthanol en GC-MS avec l'alachlore en qualité de standard interne,
- La tétraméthrine et la cyperméthrine sont analysés dans l'acétone en GC-MS/MS avec la transfluthrine en qualité de standard interne.

Analyse en GC-FID injection PTV-LVI :

Afin d'analyser la perméthrine présente sous forme de traces dans la solution extraite, il convient de procéder à une pré-concentration des échantillons par évaporation. La méthode d'analyse des pesticides développée par [Pflieger et al. \(2009\)](#) a été adaptée aux conditions expérimentales.

Le mode d'injection grand volume (LVI – *Large Volume Injection*) avec élimination du solvant dans un injecteur permettant sa vaporisation (PTV – *Programmed Temperature Vaporizing*) est utilisé. L'échantillon (50µL + 5µL de standard interne) est injecté dans le *liner* à une température de 55°C sous une pression de 100 kPa, c'est-à-dire légèrement inférieure à la température d'ébullition du méthanol. Celui-ci est ensuite éliminé par l'ouverture de la vanne de *split* à 150 mL.min⁻¹ et par l'application d'une augmentation de température suffisante pour vaporiser le solvant sans vaporiser les analytes. La perméthrine est ainsi retenue sur les parois du *liner* sous forme liquide. Une fois la vanne de *split* fermée (mode *splitless*), une nouvelle rampe de température

($14^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$) est appliquée dans le *liner* afin de vaporiser puis transférer les analytes en tête de colonne. La séparation des composés en chromatographie gazeuse (colonne VF-5ms, 5 % phenyl, 95 % dimethylpolysiloxane, 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film $0,25\mu\text{m}$) est ensuite effectuée par l'application d'une rampe de température du four de la colonne de $25^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 300°C . La détection est réalisée à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID – *Flame Ionization Detector*). Les conditions d'injection et d'analyse sont présentées en Figure 20.

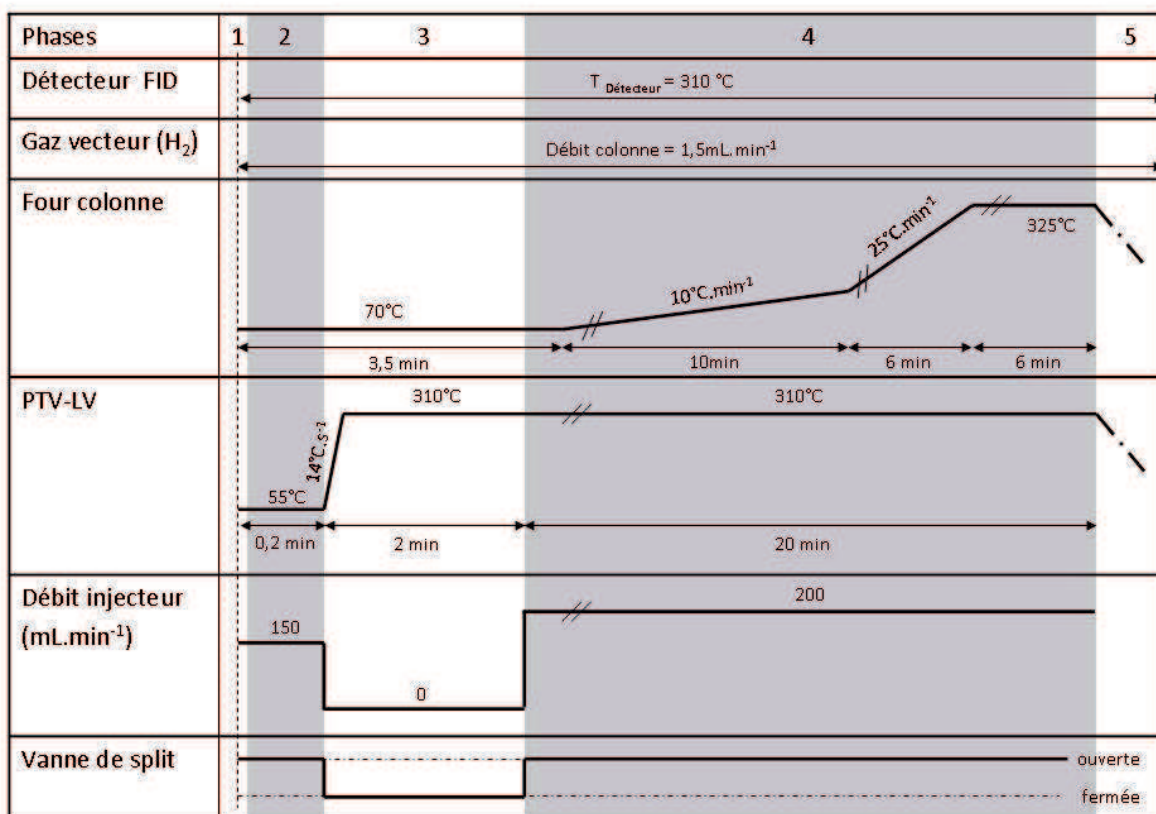


Figure 20 : Paramètres analytiques de l'analyse des pyréthrinoïdes en GC-FID (Phase 1 : injection ; Phase 2 : évaporation du solvant ; Phase 3 : transfert des analytes de l'injecteur PTV en tête de colonne ; Phase 4 : séparation des analytes et nettoyage de l'injecteur)

Analyse en GC-MS :

Les prélèvements de PBO extraits dans le méthanol en présence d'un standard interne (alachlore) sont injectés en GC-MS en mode *splitless*. Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes :

- ionisation par impact électronique (70 eV)
- température de la source d'ions : 300°C
- température de l'injecteur : 270°C
- temps de *splitless* : 1,50 min
- volume d'injection : 1 µL
- type de colonne : 5 % Phenyl (équiv.) Polysilphenylene-siloxane, 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film 0,25µm
- mode SIM (*Selected Ion Monitoring*)
- gaz porteur : hélium (1,2 mL.min⁻¹)
- température de la ligne de transfert : 300°C
- programme de température : 60°C (2 min), 60-200°C (16°C.min⁻¹), 200°C (2 min), 200-300°C (8°C.min⁻¹), 300°C (5 min).

Analyse en GC-MS/MS :

Les prélèvements de tétraméthrine et de cyperméthrine dans l'acétone en présence de transfluthrine (standard interne) sont injectées en GC-MS/MS en mode *splitless* et en mode SIM. Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes :

- ionisation par impact électronique (70 eV)
- température de la source d'ions : 250°C
- température de l'injecteur : 250°C
- temps de *splitless* : 1 min
- volume d'injection : 1 µL
- type de colonne : 5 % diphenyl / 95 % dimethyl polysiloxane, 30 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur du film 0,25µm
- mode SIM (Tableau 9)
- temps de scan : 0,2 s
- gaz porteur : hélium (1 mL.min⁻¹)
- température de la ligne de transfert : 250°C
- programme de température : 75°C (3 min), 75-180°C (25°C.min⁻¹), 180-300°C (5°C.min⁻¹), 300°C (3 min).

Tableau 9 : Liste des ions sélectionnés pour le mode SIM

	Transfluthrine (SI)	Tétraméthrine	Cyperméthrine
Ions sélectionnés en mode SIM	123, 163, 335	164	181

B.4. Campagne de mesures au CSTB

Des expériences de mise en situation réelle impliquant les différentes préparations commerciales (diffuseurs électriques et sprays) ont été réalisées lors de la campagne de mesures au Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB) à la maison MARIA (Maison Automatisée pour des Recherches Innovantes sur l'Air) (Figure 21) située à Champs sur Marne, du 19 Mai au 9 Juin 2010. La maison, d'une surface totale de 214 m² est constituée de trois niveaux dont un niveau de sous-sol et deux niveaux d'habitation. Elle possède cinq pièces principales (3 chambres et un double séjour) ainsi que deux toilettes, une salle de douche et une salle de bain, réparties sur les deux niveaux d'habitation. Ribéron et O'Kelly (2002) décrivent en détail les caractéristiques de cette maison expérimentale.



Figure 21 : Maison MARIA du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (CSTB)

Les expériences ont été réalisées dans une pièce de la maison située au premier étage, dans des conditions de température et d'humidité mesurées et avec un taux de renouvellement d'air (TRA) contrôlé. Le volume de la chambre est de 32,3 m³ (2,50 × 2,53 × 5,15 m), sans meuble. Un schéma de la pièce est présenté en Figure 22.

Les conditions de ventilation sont contrôlées pendant les expériences à l'aide d'un système d'extraction mécanique situé au bas de la porte (②), qui crée une dépression assurant ainsi un renouvellement d'air constant dans la pièce. L'air est renouvelé par la grille de ventilation situé au dessus de la fenêtre (air entrant extérieur) (①). Ce dispositif d'extraction forcée permet ainsi de contrôler les valeurs des taux de renouvellement d'air souhaités. Ce procédé de contrôle du renouvellement d'air a été largement utilisé et éprouvé dans la pièce d'étude de la maison MARIA (Akoua *et al.*, 2003 ; Nicolas,

2006). La valeur du renouvellement d'air est ensuite calculée à partir des paramètres du système d'extraction.

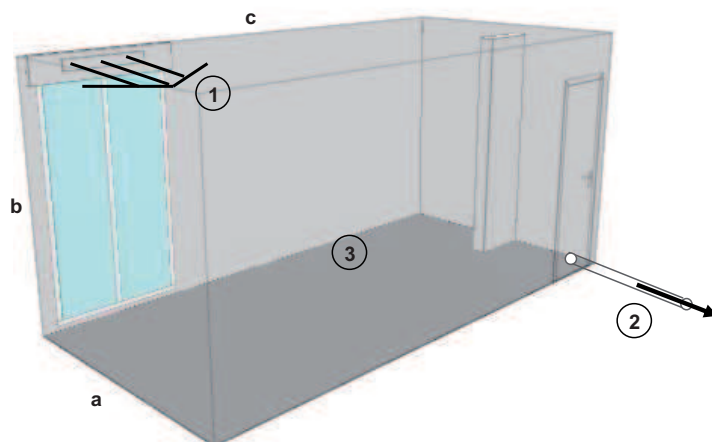


Figure 22 : Schéma de la chambre de MARIA ($a : 2,53 \text{ m}$; $b : 2,50 \text{ m}$; $c : 5,15 \text{ m}$; ① : entrée d'air par l'aération; ② : système d'extraction mécanique situé au bas de la porte et ligne de prélèvement; ③ : branchement des diffuseurs électriques)

L'air à analyser est pompé par une ligne de prélèvement à un débit de $75 \text{ à } 78 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, reliée en aval au dispositif analytique. Pour des raisons d'encombrement, l'ensemble du dispositif d'analyse, constitué de l'HS-PTR-MS, de l'HR-ToF-AMS et du SMPS (Figure 23) est situé au rez-de-chaussée de la maison, impliquant de ce fait l'installation d'une ligne de prélèvement de plusieurs mètres (environ 7 m). Il est par conséquent nécessaire de prélever à un débit relativement important du fait de la longueur de cette ligne afin de réduire le temps de séjour des composés dans la ligne à une durée de l'ordre de $0,8 - 0,9 \text{ s}$.

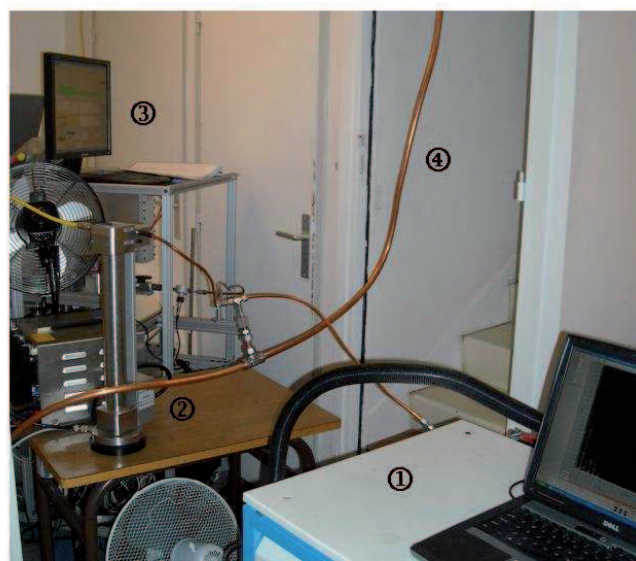


Figure 23 : Dispositif analytique déployé lors de la campagne de mesure à la maison MARIA ① : HS-PTR-MS ; ② : SMPS ; ③ : HR-ToF-AMS ; ④ : ligne prélèvement

B.4.1. Conditions expérimentales de ventilation

L'étude du CSTB sur l'état de la ventilation dans le parc de logements français (Lucas *et al.*, 2009) montre qu'une très large majorité de logements ne respecte pas les valeurs minimales de référence, en particulier du fait de dysfonctionnements des systèmes de ventilation mécanique contrôlée (cf. A.1.1.2). Les conditions de ventilation utilisées pendant la campagne de mesure prennent par conséquent en compte ces cas de renouvellement d'air faible, mais néanmoins réalistes.

Les conditions expérimentales de ventilation pour l'étude des sprays aérosols, principalement appliqués en période diurne, utilisent des TRA de l'ordre de $0,5 \text{ h}^{-1}$, dans la gamme de ce qui peut être observé dans les logements occidentaux (Bornehag *et al.*, 2005 ; Bekö *et al.*, 2010 ; Yamamoto *et al.*, 2010).

L'étude des diffuseurs électriques, principalement utilisés en période nocturne, se concentre sur des scénarii retrouvés dans les pièces de sommeil. Dans 25 % des chambres étudiées par Collignan *et al.* (2003), les renouvellements d'air sont inférieurs à $0,33 \text{ h}^{-1}$ pendant la nuit. Les conditions expérimentales de ventilation pour l'étude des diffuseurs électriques utilisent donc deux valeurs de TRA : un TRA de $0,35 \text{ h}^{-1}$ correspondant aux conditions limites retrouvées par Collignan *et al.* (2003), mais également des conditions extrêmes – mais réalistes, qui peuvent être atteintes en cas de défaillance du système de ventilation (TRA de $0,14 \text{ h}^{-1}$) (Frederiksen *et al.*, 2011).

Les conditions de température et d'humidité relative sont également suivies pendant les différentes expériences (Tableau 10). Celles-ci dépendent essentiellement des caractéristiques de l'air extérieur.

Tableau 10 : Conditions de température et d'humidité relative pendant les expériences dans la maison MARIA

	Température (°C)	Humidité relative (%)
Exp. A	26,3(±1,2 s.d.)	39,3(±2,1 s.d.)
Exp. B	23,8(±0,5 s.d.)	48,9(±1,8 s.d.)
Exp. C	25,4(±0,7 s.d.)	44,1(±2,1 s.d.)
Exp. D	21,0(±0,6 s.d.)	41,9(±2,0 s.d.)
Cobra 1	26,9(±0,2 s.d.)	46,0(±0,5 s.d.)
Cobra 2	22,7(±0,2 s.d.)	42,0(±1,0 s.d.)
Casino 1	30,0(±0,4 s.d.)	44,6(±0,7 s.d.)
Casino 2	26,6(±0,3 s.d.)	46,3(±0,5 s.d.)
Caussade 1	27,2(±0,2 s.d.)	43,5(±0,6 s.d.)
Caussade 2	22,8(±0,4 s.d.)	36,5(±1,2 s.d.)

B.4.2. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des diffuseurs électriques

Le dispositif analytique mis en œuvre pendant les expériences sur les diffuseurs électriques inclue le HS-PTR-MS et le SMPS. Afin d'accroître la sensibilité du HS-PTR-MS, cinq diffuseurs électriques sont branchés simultanément dans la pièce, sur un support situé à environ 2 m de la ligne de prélèvement et à une hauteur de 1 m. Les profils de concentration sont ensuite évalués pour une prise en divisant les données expérimentales par 5 et en vérifiant au préalable que les concentrations mesurées dans la pièce n'excédaient pas les concentrations de saturation en phase gazeuse, calculées au paragraphe B.1.2.1. Le SMPS a par ailleurs été connecté au dispositif pendant les premiers essais afin de déterminer la concentration de bruit de fond des particules en suspension présentes dans la pièce et d'observer la formation éventuelle de particules pendant le branchement des prises.

Les prises sont branchées pendant 8 heures, ce qui représente la durée d'une nuit classique. Cependant, pour des raisons pratiques, les prises sont branchées en début de matinée et débranchées en milieu d'après-midi. La croissance de concentration a donc lieu pendant la journée, en présence de lumière naturelle et la décroissance se déroule en fin d'après-midi et pendant la nuit suivante (c'est-à-dire à l'inverse d'une utilisation classique – branchement la nuit et décroissance le jour suivant). Le suivi analytique effectué à l'aide de l'HS-PTR-MS est réalisé avant, pendant et après l'application des substances insecticides, jusqu'à ce que le niveau de concentration soit proche du niveau initial (bruit de fond de référence mesuré pendant 1 heure avant application).

Les caractéristiques des différentes expériences réalisées avec les diffuseurs électriques (substance active appliquée, type de recharge commerciale, taux de renouvellement d'air, mode de mesure HS-PTR-MS) sont rassemblées dans le Tableau 11. Plusieurs séries d'expériences ont été réalisées en faisant varier différents paramètres expérimentaux :

- Le type de formulation commerciale : solide (ingrédient actif adsorbé sur un support solide) versus liquide (ingrédient actif en solution), en gardant l'ingrédient actif et le TRA inchangés
- Les conditions de TRA : $0,35 \text{ h}^{-1}$ par défaut versus $0,14 \text{ h}^{-1}$ (condition limite), en gardant l'ingrédient actif et le type de formulation inchangés
- La substance active : transfluthrine versus pralléthrine, en gardant le TRA et le type de formulation inchangés

Tableau 11 : Conditions expérimentales des différentes applications de diffuseurs électriques

Exp.	Substance active	Formulation commerciale	Teneur (% en masse)	Mode de mesure HS-PTR-MS		TRA (h ⁻¹)
A	Transfluthrine	Solide	13,4	<i>Scan</i>	<i>MID</i>	0,35
B	Transfluthrine	Solide	13,4	<i>MID</i>	<i>MID</i>	0,14
C	Transfluthrine	Liquide	0,88	<i>Scan</i>	<i>MID</i>	0,35
D	Pralléthrine	Liquide	1,2	<i>Scan</i>	-	0,35

Pour les expériences A et C, les applications sont réalisées deux fois avec des modes de mesure différents pour le HS-PTR-MS. Dans un premier temps, une mesure en mode *scan* est réalisée pour étudier l'importance (qualitative et quantitative) des adjuvants de formulation éventuels. Afin d'améliorer la résolution temporelle des mesures, l'HS-PTR-MS est ensuite utilisé en mode MID, en sélectionnant les masses des ions caractéristiques d'intérêt pour quantifier la substance insecticide.

B.4.3. Conditions expérimentales utilisées pour l'étude des sprays aérosols

Le dispositif analytique mis en œuvre pendant les expériences avec les sprays aérosol intègre l'utilisation de l'HR-ToF-AMS et du SMPS pour la mesure de la phase particulaire et du HS-PTR-MS pour la mesure de la phase gazeuse.

Les sprays sont vaporisés manuellement pendant 3 s au centre de la pièce à une hauteur d'environ 1,50 m. La mesure à l'aide du dispositif analytique est réalisée avant, pendant et après la vaporisation, jusqu'à ce que la concentration revienne à un niveau proche de la situation initiale. Le TRA est maintenu constant à 0,5 h⁻¹.

Toutes les expériences sont répétées deux fois, dans des conditions les plus similaires possible (même opérateur, même renouvellement d'air, même temps de vaporisation). Il est cependant difficile d'obtenir des résultats parfaitement répétables car les concentrations dépendent fortement des conditions de vaporisation (durée, intensité, remplissage de la bombe, orientation de l'orifice...) qui ne peuvent pas être contrôlées rigoureusement.

PARTIE C

DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE

C. Développement analytique

Le suivi métrologique des composés étudiés dans ce projet a nécessité la mise en place de procédures analytiques innovantes. Ces dernières sont centrées sur l'utilisation et l'adaptation d'outils analytiques de mesure en ligne permettant le suivi en continu, avec une résolution temporelle élevée, des composés de la famille des pyréthriinoïdes. Les substances actives étudiées, qui subissent une distribution dans le compartiment air entre la phase gazeuse et la phase particulaire, ont par conséquent été analysées dans ces deux phases respectivement, à l'aide du HS-PTR-MS (cf. B.2.1) et de l'HR-ToF-AMS (cf. B.2.2). Ces outils, qui n'ont à ce jour jamais été utilisés dans un contexte similaire, permettent ainsi de réaliser une mesure quantitative de ces pesticides épanchés dans des atmosphères domestiques.

Dans un premier temps, les dispositifs mis en place pour permettre l'étalonnage du HS-PTR-MS sont présentés. Il existe en effet deux méthodes permettant de quantifier des composés à partir d'une mesure réalisée avec un HS-PTR-MS. La première consiste à utiliser les constantes de vitesse de la réaction de transfert de proton et permet d'évaluer les niveaux de concentration en première approche. Cette procédure est rapide car elle ne requiert que quelques calculs théoriques, mais elle ne prend pas en compte les spécificités expérimentales de l'analyse des composés. La seconde méthode de quantification requiert un étalonnage précis du HS-PTR-MS sur une large gamme de concentrations, à l'aide d'étalons gazeux des composés étudiés. Si cette méthode expérimentale est évidemment plus laborieuse, elle fournit néanmoins des résultats plus exacts et plus précis. C'est donc ce procédé qui a été privilégié dans le cadre de ce travail pour l'analyse quantitative des pyréthriinoïdes en phase gazeuse. Les paragraphes C.1 et C.2 présentent les différentes étapes de l'étalonnage et de sa validation.

La seconde partie de ce chapitre est consacrée à la présentation des stratégies de traitement des données mesurées par l'HR-ToF-AMS pour réaliser une mesure différenciée des pyréthriinoïdes au sein de la matrice organique des particules en suspension. Le traitement par défaut des données HR-ToF-AMS permet en effet de distinguer les différentes composantes chimiques de l'aérosol, parmi lesquelles les nitrates, les sulfates, les ions ammonium et la fraction organique. Les paragraphes C.3 et C.4 exposent donc la nouvelle stratégie de traitement permettant d'extraire la contribution des pyréthriinoïdes de la fraction organique de l'aérosol et la partie C.5 présente une validation de cette stratégie par intercomparaison avec une technique plus classique.

C.1. Utilisation d'un HS-PTR-MS pour la mesure en ligne des pesticides en phase gazeuse

C.1.1. Principe général

La démarche expérimentale mise en œuvre pour valider l'utilisation du HS-PTR-MS pour détecter des pyréthriinoïdes en phase gazeuse ainsi que pour l'étalonnage de cet appareil est décrite dans un article publié dans le journal *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. Cet article, intitulé « Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments » (Vesin *et al.*, 2012) est consacré aux aspects analytiques de la mesure des pyréthriinoïdes avec un HS-PTR-MS.

L'étalonnage du HS-PTR-MS pour la mesure quantitative des pesticides nécessite de disposer d'un flux constant de gaz étalon. Aucun gaz étalon de pyréthriinoïdes n'étant commercialement disponible, il a été nécessaire de mettre en place un dispositif expérimental de génération contrôlée des pesticides en phase gazeuse. Celui-ci consiste à évaporer (ou à sublimer) les composés par chauffage, puis à les entraîner par perméation dans un flux constant de gaz propre. Un système de dilution est également prévu afin de permettre la génération d'une gamme de concentrations atmosphériques réalistes. Afin de valider l'utilisation du HS-PTR-MS pour la détection qualitative et quantitative des pyréthriinoïdes en phase gazeuse, quatre molécules appartenant à cette famille ont été étudiées : la transfluthrine, la pralléthrine, l'empenthrine et la tétraméthrine. Pour chacune de ces molécules, la faisabilité théorique de leur analyse a été testée, en vérifiant que leur propriétés thermodynamiques et cinétiques étaient favorables à une détection par le HS-PTR-MS. D'une part, la réaction de transfert de proton de l'ion H_3O^+ vers les molécules d'intérêt doit être thermodynamiquement possible (cf. B.2.1). D'autre part, la cinétique de la réaction de protonation doit être suffisamment rapide pour avoir lieu dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, classiquement nommée "*drift tube*".

L'étalonnage du HS-PTR-MS a ensuite été réalisé pour les 4 pyréthriinoïdes, ce qui a abouti à la détermination d'un facteur expérimental de sensibilité pour chaque molécule. L'influence de l'humidité relative du gaz échantillonné sur la sensibilité de l'appareil ainsi que l'influence du rapport E/N sur la fragmentation des molécules ont également été étudiés.

C.1.2. Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments (Vesin *et al.*, 2012)

Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments

Aude Vesin · Guy Bouchoux · Etienne Quivet ·
Brice Temime-Roussel · Henri Wortham

Received: 24 February 2012 / Accepted: 30 March 2012 / Published online: 27 April 2012
© Springer-Verlag 2012

Abstract A high-sensitivity proton transfer reaction mass spectrometer (HS-PTR-MS) has been used to study the temporal evolution of pesticide concentrations in indoor environments. Because of the high time variability of the indoor air concentrations during household pesticide applications, the use of this online high time resolution instrument is found relevant. Four pyrethroid pesticides of the latest generation that are commonly found in electric vaporizer refills, namely, *transfluthrin*, *empenthrin*, *tetramethrin*, and *prallethrin*, were considered. A controlled pesticide generation system was settled and coupled to a HS-PTR-MS analyzer, and a calibration procedure based on the fragmentation patterns of the protonated molecules was performed. To illustrate the functionality of the method, measurements of the concentration–time profiles of *transfluthrin* contained in an electric vaporizer were carried out in a full-scale environmental room under air exchange rate-controlled conditions. This study demonstrates that the HS-PTR-MS technique can provide online and high time-resolved measurements of semi-volatile organic compounds such as pyrethroid insecticides.

Keywords HS-PTR-MS · Pesticides · Indoor air quality · Gas phase · Proton affinity

A. Vesin · E. Quivet · B. Temime-Roussel · H. Wortham
Aix-Marseille Univ, LCE-IRA,
13331 Marseille, France

A. Vesin · E. Quivet (✉) · B. Temime-Roussel · H. Wortham
CNRS, FRE 3416,
13000 Marseille, France
e-mail: etienne.quivet@univ-amu.fr

G. Bouchoux
Département de Chimie, CNRS UMR 7651, Ecole Polytechnique,
91140 Palaiseau Cedex, France

Introduction

According to the National Research Council [1] and to several international studies [2,3], people spend on average more than 80 % of their time in indoor environments. As a result, the evaluation of the inhalation exposure to environmentally significant and health-relevant compounds in indoor environments has become a growing issue of concern. Up to now, due to the constraints of the conventional off-line analytical techniques, the concentrations are averaged over several hours, mainly because of the time-consuming sampling step. As a result, the studies carried out on pesticides in indoor atmospheres mainly provide data on background levels (Non-Occupational Pesticide Exposure Study [4]; Minnesota Children's Pesticide Exposure Study [5]; Children's Total Exposure to Persistent Pesticides and other Persistent organic Pollutants [6]; Evaluation of the Population Exposure to Organophosphate Pesticides in the Environment [7]). Thanks to the possibility of accumulating contaminants over a long period during the sampling step, these off-line analysis techniques are actually especially suitable for the measurement of background air level at the sub-micrograms per cubic meter level, which is more or less constant over time. On the other hand, these techniques provide very low time-resolved measurements.

Due to the high temporal variability of the indoor air concentrations during and after household pesticide applications, such as electric vaporizer plug-in insecticides, the concentration–time profiles of these atmospheric contaminants in the gaseous phase are currently unknown. For obtaining relevant data sets on the temporal profiles, the measurement frequency turns out to be the key parameter of the analytical procedure. As a result, the high-sensitivity proton transfer reaction mass spectrometer (HS-PTR-MS), originally designed to provide online and high time-resolved measurements of

volatile organic compounds (VOCs) [8–10], was tested on semi-volatile pesticides in indoor atmospheres.

Up to now, only a few studies involving HS-PTR-MS, generally dealing with VOC measurements, have been carried out in the field of indoor air quality [11,12] or under specific confined conditions such as aircraft cabins [13–15]. The present study thus intends to evaluate the ability of this online analyzer to measure semi-volatile organic compounds in the gaseous phase. Both laboratory calibration and full-scale measurements were carried out. The targeted active substances are chosen among the pyrethroid pesticide family, which is the most recent generation of household insecticides very commonly applied nowadays [16]. Due to their representativeness of the pyrethroid family in terms of chemical structure and to their prevalence in the current commercial formulations, the study specifically focuses on *transfluthrin* (1), *empenthrin* (2), *prallethrin* (3) and *tetramethrin* (4). These compounds, for which the chemical structures are presented in Fig. 1, are classified as semi-volatile organic compounds due to their vapor pressures [17] of the order of 10^{-3} Pa or less (Table 1).

Materials and methods

HS-PTR-MS principle

The analytical procedure of the HS-PTR-MS technique consists of a chemical ionization occurring through H_3O^+ transfer reactions, combined with subsequent mass spectrometric ion detection. HS-PTR-MS provides real-time online measurement of the compounds present in the gaseous phase. A brief description of the instrument is given below, and

further details can be found in Lindinger et al. [8]. The HS-PTR-MS device consists of:

- An ion source in which H_3O^+ is produced from gaseous distilled water with a hollow cathode
- A drift tube where the transfer reactions between H_3O^+ and the molecules under study occur
- A quadrupole mass spectrometer which differentiates the ions based on their mass-to-charge ratio

In the drift tube, compounds having a proton affinity (PA) higher than that of water ($PA(H_2O)=691.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [18] undergo efficient proton transfer reactions with the H_3O^+ ions to produce protonated molecules. Proton transfer does not occur for the most abundant species in the air since their proton affinities are lower than that of water ($PA(N_2)=493.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $PA(CO_2)=540.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $PA(O_2)=421.0 \text{ kJ mol}^{-1}$, $PA(O_3)=625.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) [16]. These species are consequently pumped off, undetected. The concentration of the detected compounds can be estimated using a known reaction rate constant of the proton transfer reaction or can be accurately determined using independent calibration with gaseous standards [19].

A commercial quadrupole HS-PTR-MS analyzer (Ionicon Analytik, Austria) was used throughout this study.

Pesticides gas phase generation

No gas standard is commercially available for the pesticides under study. As a result, it is necessary to set up a specific device to generate a controlled and constant flow of pesticide in order to calibrate the HS-PTR-MS. For the generation of the gaseous standard flux of pesticides, solid or liquid pure compounds are used: *transfluthrin* (1) (99.0 %,

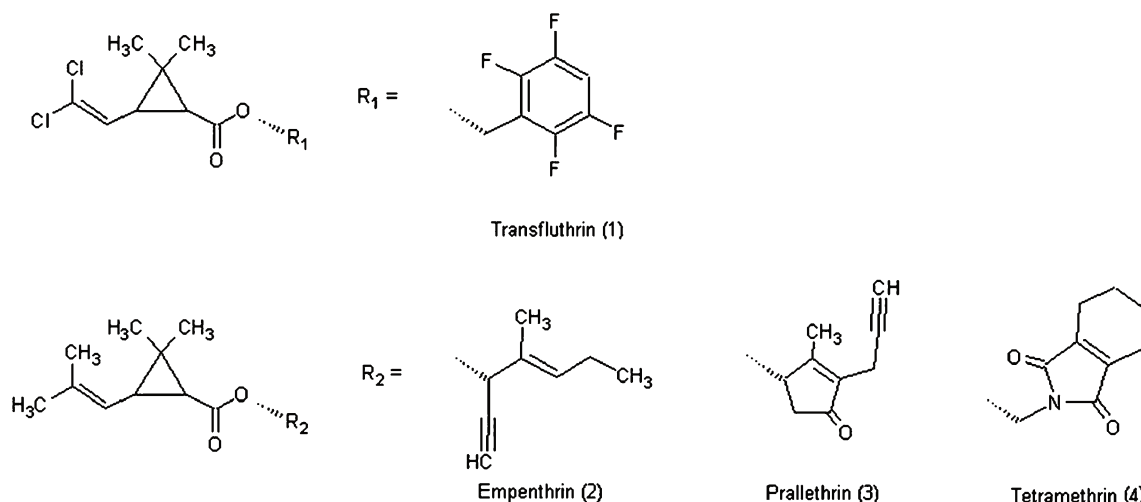


Fig. 1 Chemical structure of the studied pyrethroids

Table 1 Main features of the studied pesticides

Chemical	<i>Transfluthrin</i> (1)	<i>Empenthrin</i> (2)	<i>Prallethrin</i> (3)	<i>Tetramethrin</i> (4)
CAS no.	118712-89-3	54406-48-3	23031-36-9	1166-46-7
Formula	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ F ₄ O ₂	C ₁₈ H ₂₆ O ₂	C ₁₉ H ₂₄ O ₃	C ₁₉ H ₂₅ NO ₄
Nominal mass (Da)	370	274	300	331
Vapor pressure ^a (Pa)	4.12 × 10 ⁻⁴ (25 °C)	7.89 × 10 ⁻³ (25 °C)	3.71 × 10 ⁻⁴ (25 °C)	2.8 × 10 ⁻⁶ (25 °C)
Saturated gas phase concentration (ppbv)	4.07	77.9	3.66	0.028
Proton affinity (kJ mol ⁻¹) ± 5 kJ mol ⁻¹	880	900	900	900
Polarizability ^b (Å ³)	30.20	32.26	33.41	35.18
Dipole moment ^b (D)	3.334	2.102	1.779	2.353
Proton transfer reaction rate coefficient ^c , <i>k</i> _{SC} (cm ³ s ⁻¹)	4.09 × 10 ⁻⁹	3.67 × 10 ⁻⁹	3.60 × 10 ⁻⁹	3.87 × 10 ⁻⁹
Henry's law constant ^d (atm m ³ mol ⁻¹)	2.57 × 10 ⁻⁵ (20 °C)	3.42 × 10 ⁻⁴ (24 °C)	1.02 × 10 ⁻⁷ (25 °C)	5.57 × 10 ⁻⁹ (25 °C)
Log <i>K</i> _{ow} ^a	5.46	5.42	4.16	4.68
Log <i>K</i> _{oa} ^c	8.43	7.27	9.54	11.32
Generation temperature (°C) ± 0.5 °C	65	65	75	100
Characteristic ions for calibration	163, 191/193/195, 371/373/375	107, 123, 151, 169, 275	123, 149, 151, 169	NA

^a Source: Scifinder, estimate from ACD/Labs software V11.02

^b Source: Hyperchem 8.0

^c Calculated from [23]

^d Source: SRC PhysProp Database, estimate from VP/WSol or HENRYWIN

^e Calculated from [15]

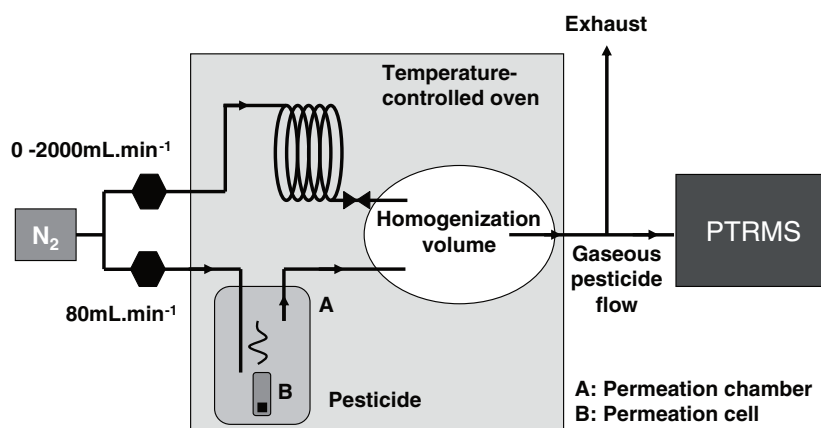
Clouzeau), *empenthrin* (2) (95.5 %, Sigma Aldrich), *prallethrin* (3) (96.2 %, Sigma Aldrich), and *tetramethrin* (4) (98.6 %, Sigma Aldrich). These four pesticides under study, whose main characteristics are presented in Table 1, can be classified into two categories representative of pyrethroids according to their chemical structure. *Empenthrin* (2), *prallethrin* (3), and *tetramethrin* (4) contain a common fragment, viz., the chrysanthemic acid moiety. In *transfluthrin* (1), two methyl groups pertaining to the terminalvinyl part are replaced by two chlorine atoms (Fig. 1).

A schematic description of the system developed for the generation of the gas flow of *transfluthrin* (1), *empenthrin* (2), *prallethrin* (3), and *tetramethrin* (4) is shown in Fig. 2.

This generation system was adapted from Temime et al. [20] and Pflieger et al. [21] who originally designed the setup for PAHs and pesticides, respectively.

The experimental setup is constituted of a heated permeation glass chamber in which a permeation cell (1.8 mL amber vial) containing the pesticide under study in the liquid or solid phase is located (Fig. 2). The vial is capped with a hydrophobic PTFE membrane filter (Mitex filter, 10.0 μm) and sealed with an open-top closure. Because of temperature, the pesticide volatilizes up to reach the saturation vapor pressure in the permeation cell. On the other hand, due to the continuous nitrogen flux (80 mL min⁻¹, monitored by a mass flow controller, ±0.9 % full scale) that

Fig. 2 Experimental setup for pesticide flow generation



flows throughout the permeation chamber, the partial pressure of the pesticide under study in the chamber is considered to be zero. Because of the difference of pesticide vapor pressure between the permeation cell and the permeation chamber, the molecules leave the sealed vial by diffusion through the membrane. Since the diffusion rate is low compared to volatilization, the difference in vapor pressure between the permeation cell and the permeation chamber is maintained constant over time, which guarantees a regular generation of the pesticide.

A constant flow of gaseous pesticide diluted in pure nitrogen is thus obtained at the outlet of the permeation chamber. To ensure a constant permeation and avoid any pesticide condensation, the whole setup is housed in a thermostated oven at specific generation temperatures displayed in Table 1.

In order to both determine the pesticide gaseous concentration in the nitrogen stream and to guarantee the stability of generation, the loss of mass in the permeation cell is regularly weighted using a highly sensitive mass balance (maximum weight of 60 g and accuracy of ± 0.01 mg; Denver Instrument). This gravimetric calibration is a tried and tested technique that has been widely used in many studies to determine the generation rate [20–23]. At least 3 days of evaporation is necessary to get a quantifiable loss of mass. Under these conditions, the uncertainty on the mass of evaporated pesticide (4 weigh-in replicated) is $< 3\%$ for a mass loss of 1 mg. The generation turned out to be stable over time for all the investigated compounds.

To obtain realistic atmospheric concentrations, a dilution system is added downstream from the generation setup. It consists of an additional nitrogen flow controlled by a mass flow controller ($0\text{--}2\text{ L min}^{-1} \pm 0.9\%$, full scale) and a mixing glass chamber in which the pesticide flow and the dilution flow are homogenized. A stop valve is placed on the dilution tube to prevent any pesticide backflow in the system when the dilution flow is set to zero (Fig. 2).

Quantum chemistry calculation of proton affinities and proton transfer reaction rate coefficients

Both proton affinity and reaction rate coefficient have an influence on proton transfer reaction efficiency. First and foremost, the proton affinity of the compound under study is required to be higher than that of water to make the proton transfer reaction possible. Besides, the higher the proton affinity and the reaction rate, the better the sensitivity.

Since no data concerning the PAs of pyrethroid compounds could be found in the literature, quantum chemistry calculations were performed to determine the proton affinity values. It has been chosen to use the composite G4MP2 method which is expected to provide thermochemical

quantities within $< 4\text{ kJ mol}^{-1}$ [24]. These calculations have been conducted using the GAUSSIAN09 suites of programs [25].

The expected most basic sites of four molecules are (i) the chrysanthemic acid part and (ii) the carbonylated cycles present in *prallethrin* (3) and *tetramethrin* (4). Accordingly, fluoroaromatic rings, alcyne, and alkenes have proton affinities around 750 kJ mol^{-1} , while protonation at the oxygen of a carbonyl group corresponds to PA close to 900 kJ mol^{-1} [26]. Since calculation at the G4MP2 level of the entire molecules (1)–(4) would be prohibitive in memory size and computational time, simplified model compounds (5)–(8) were considered (Fig. 3).

G4MP2 computation demonstrates clearly that protonation at the carbonyl oxygen of chrysanthemic ester is always favored. A second observation is that replacing the two methyl groups of the vinyl moiety of molecule (5) by two chlorine atoms in molecule (6) results in a decrease in PA of 20 kJ mol^{-1} . Combining these data, it can be concluded that *transfluthrin* (1) possesses a proton affinity PA (1) close to 880 kJ mol^{-1} , while the three other compounds, (2)–(4), are characterized by a PA close to 900 kJ mol^{-1} . Consequently, the four molecules, (1)–(4) present proton affinities higher than that of water ($\text{PA}(\text{H}_2\text{O}) = 691\text{ kJ mol}^{-1}$) by around 200 kJ mol^{-1} , thus allowing their efficient protonation in the HS-PTR-MS drift tube.

Kinetics may also have a strong influence on the feasibility of the proton transfer reaction. Proton transfer reaction rate coefficients (k_{SC} , in cubic centimeters per second) are therefore calculated from the dipole moment (μ_{D} , in debyes) and the polarizability (α , in cubic Angstrom) of the molecules using the parameterized reaction rate theory by Su and

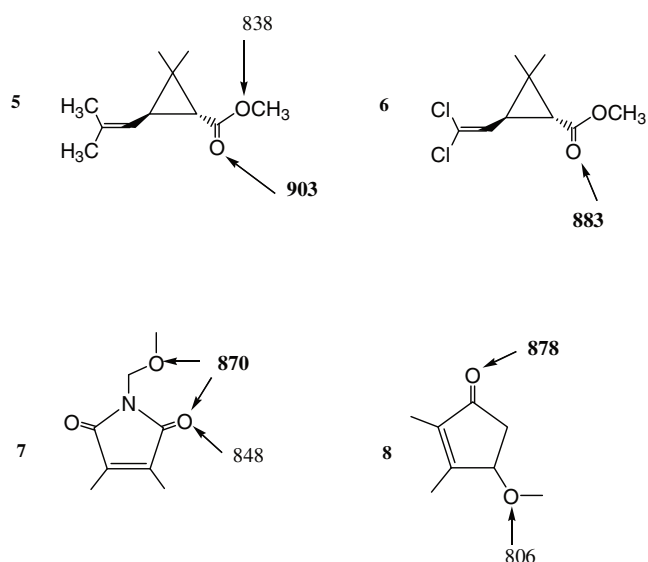


Fig. 3 Computed G4MP2 proton affinities (in kilojoules per mole) of model compounds (5)–(8) (values in *bold* correspond to the most basic site)

Chesnavich [27]. HyperChem software (version 8.0, Hypercube Inc.) was used for quantum chemical calculations of the dipole moment and the polarizability of the compounds under study. The estimated dipole moment and polarizability as well as the calculated transfer reaction rates are presented in Table 1. The transfer reaction rate values for the molecules under study range from 3.60×10^{-9} to 4.09×10^{-9} $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$, which is relatively high compared to the values calculated by Zhao and Zhang for VOCs [28]. Such values therefore indicate that the kinetic characteristics of the molecules under study are not a limiting factor for the detection of the compounds.

HS-PTR-MS calibration

Calibration consists of converting the raw HS-PTR-MS signal, measured in counts per second, to concentration in parts per billion in volume. According to Warneke et al. [29], the slope of the linear fit of the calibration curve defines the sensitivity (i.e., the calibration factor, in counts per seconds per part per billion in volume).

The choice of the concentration range should address minimum and maximum values. Since HS-PTR-MS is intended to measure compounds in the gaseous phase, the concentration range should not exceed the maximum gas phase concentration governed by vapor pressure. The saturated gas phase concentrations of the molecules under study, expressed in parts per billion in volume, under 1 atm of total air pressure are presented in Table 1. The chosen concentration range used for calibration does, therefore, not exceed these concentrations. It can readily be seen from this calculation that *tetramethrin* (4) presents a very low saturated concentration and is therefore very unlikely to be present in the gaseous phase under typical room conditions at a sufficient concentration to be detected by the HS-PTR-MS device.

The HS-PTR-MS is connected to the standard pesticide generator using the following conditions: drift tube pressure, 2.2 mbar; $E/N=134$ Td, where E/N , expressed in Townsend ($1 \text{ Td}=10^{-17} \text{ V cm}^2$), is the ratio of the electric field strength (E , in volts per centimeter) to the gas number density (N , in cubic centimeters). Lindinger et al. [8] established that the best experimental conditions correspond to an E/N ratio ranging from 120 to 140 Td, thus avoiding water cluster production (low E/N) and too much fragmentation (high E/N). An increase of the E/N ratio actually leads to an increase of the collision energy between ions and the respective neutral collision partners (H_2O and M , the analyte gas), therefore leading to more fragmentation, but less cluster formation [8–10,30]. Tests at different E/N ratios (134, 112, 90, and 70 Td) have been carried out on *transfluthrin* (1) to observe the effect on the fragmentation patterns and to determine whether fragmentation could be reduced. The

fragment ion abundances actually depend on two factors, namely, the activation energies of the fragmentations and the internal energy distribution of fragmenting ions. The activation energies of the fragmentations of the protonated molecules under study are around 100 kJ mol^{-1} based on the G4MP2 calculations realized on the model compounds (5) and (6) (enthalpy difference between the most stable ions MH^+ with a protonation of the most basic site $\text{C}=\text{O}$ and the products of acylium ions + CH_3OH). Besides, the internal energy distribution of fragmenting ions depends on the experimental conditions. The transfer reaction initially forms MH^+ ions, having a surplus of energy equal to the difference between the PA of water and the PA of the molecule under study, which is around 200 kJ mol^{-1} . Under these conditions, since this internal energy is higher than the energy of activation, some of the MH^+ ions are likely to spontaneously fragment. On the contrary, if a thermal equilibrium can be reached in the drift tube, the internal energy of the MH^+ will be lower than the difference in proton affinity (calculation realized at 300 K for *prallethrin* (3) gives an average energy of around 60 kJ mol^{-1}). In that case, the MH^+ ions would produce few or no fragments, which is expected at low E/N values.

HS-PTR-MS is operated in scan mode with a dwell time of 1 s. The m/z scan ranges are set between $m/z 21$, corresponding to the precursor ion ($\text{H}_3^{18}\text{O}^+$), which is used as the reference ion necessary for quantification and a maximum m/z depending on the pseudo-molecular mass of the compound under study (MH^+ , i.e., $M+1$).

The calibration of each pesticide is performed from the most diluted to the most concentrated pesticide flow to reduce the eventual memory effects of the generation system. The mass ranges are also scanned, with the generation setup being empty in order to consider the contribution of eventual impurities present in the generation system.

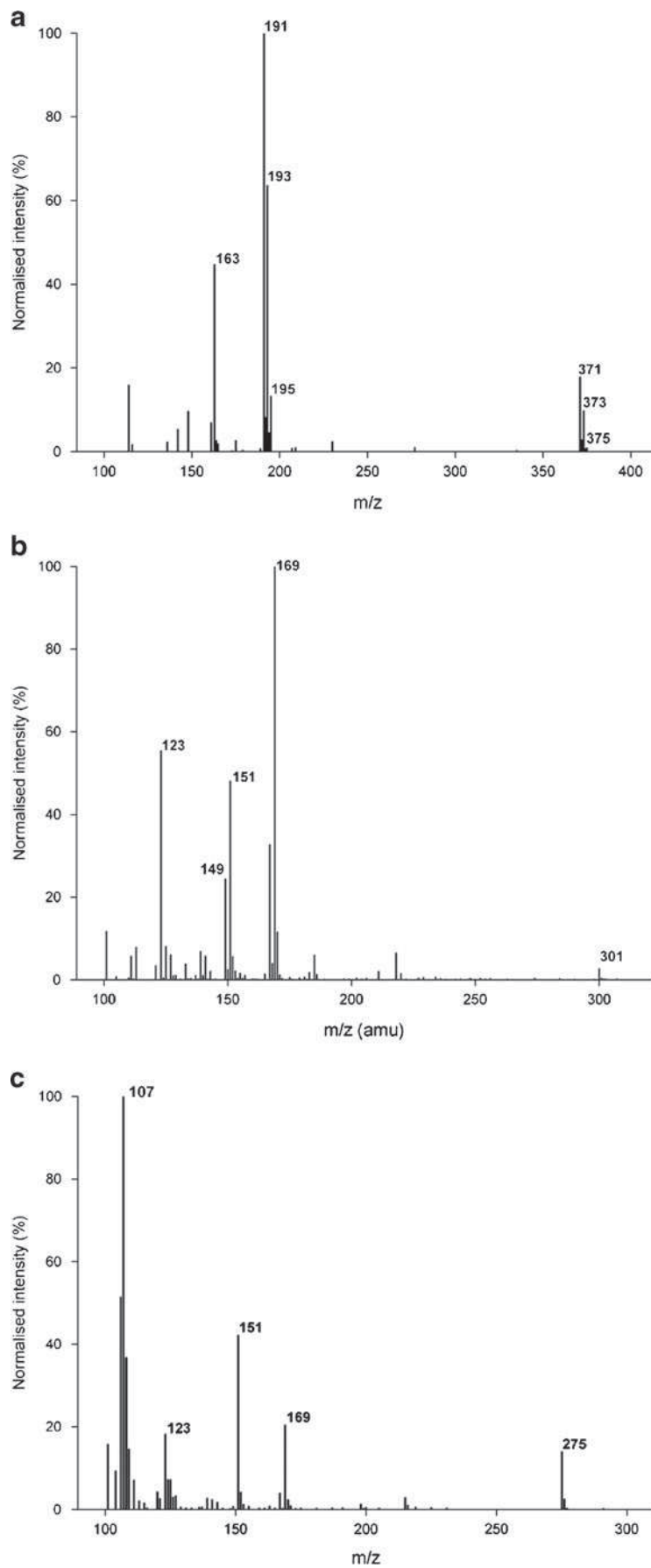
Results and discussion

According to their proton affinities estimated in “Quantum chemistry calculation of proton affinities and proton transfer reaction rate coefficients,” the molecules under study should be detectable by the HS-PTR-MS device. However, no significant signal was observed for *tetramethrin* (4). This is probably due to the low vapor pressure of this molecule, which induces a low gaseous phase concentration at atmospheric temperature. The calibration was therefore only performed for *transfluthrin* (1), *empenthrin* (2), and *prallethrin* (3).

Fragmentation patterns

The proton transfer ionization technique is considered as a soft ionization mode enabling no or little fragmentation of

Fig. 4 *Transfluthrin* (a), *prallethrin* (b), and *empenthrin* (c) HS-PTR-MS spectra



the protonated molecules [8,10,19]. However, the investigated compounds (1)–(3) showed several fragmentation reactions of the protonated molecule. Moreover, the MH^+ signal is not predominant in the mass spectra, as widely observed with the HS-PTR-MS [8] (Fig. 4).

The mass spectra of *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3) show several common peaks characteristic of the chrysanthemic acid fragment. These fragments potentially correspond to protonated chrysanthemic acid (m/z 169), chrysanthemyl acylium ion (m/z 151), and chrysanthemyl cation (m/z 123) [31] (Fig. 5). In addition to these three common fragment ions, characteristic signals, specific to each pyrethroid molecule, are also detected at m/z 149 and 301 for *prallethrin* (2) and m/z 107 and 275 for *empenthrin* (3), which makes a reliable identification of each pesticide possible. *Transfluthrin* (1) is easily identifiable since the chlorinated cyclopropane yields to the formation of an acylium fragment at m/z 191, with isotope distribution characteristic of the presence of two chlorine atoms (100 %/65 %/11 %). Also, a specific fragment corresponding to the aromatic part of *transfluthrin* (1) is detected at m/z 163.

The fragmentation pattern of protonated molecules (1)–(3) may be rationalized by considering the two structures resulting from the protonation of either the two oxygen atoms of the chrysanthemic ester moiety (Fig. 5). The protonation of the most basic site (C=O) leads to a structure able to expel the chrysanthemic acid part, giving rise to m/z 163 from *transfluthrin* (1) and to m/z 169 from *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3) after the passage through ion-neutral complex intermediates INC-A. The proton transfer inside such electrostatic complex explains the formation of protonated chrysanthemic acid (m/z 169).

Similarly, protonation on the ether-like oxygen leads to a structure characterized by an elongation of the C=O...⁺OHR bond and, thus, the precursor of acylium ions m/z 191 from *transfluthrin* (1) or m/z 151 from *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3). The formation of an intermediate ion-neutral complex INC-B (Fig. 5) allows internal hydride ions exchange and, thus, the formation of ions m/z 123 and 149 from *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3), respectively.

The weak nature of the ester bond present in the O ether protonated pyrethroid structures actually results in a facilitated formation of INC-B and its subsequent fragmentations. Quantum chemical computations show that approx. 120 kJ mol⁻¹ is required to break the CO...OHR⁺ bond in the O ether protonated species and that the enthalpy difference between this structure and the most stable form (C=O protonated) is equal to 65 kJ mol⁻¹. Thus, 185 kJ mol⁻¹ is needed to form ions m/z 151. This value is below the exothermicity of the ionization (~200 kJ mol⁻¹, see above), in agreement with the observation of extensive fragmentations involving the fission of the ester bond.

For some compounds, it appears that the amount of fragmentation can be controlled by reducing the E/N value. This is for instance the case for ethylbenzene, which fragments at 140 Td, but not at 106 Td [34]. However, the tests realized on *transfluthrin* making the E/N ratio vary between 70 and 134 Td did not show a significant change of the fragmentation patterns. These tests thus revealed that fragmentation always occurs even at a low E/N ratio, probably because of the high exothermicity of the protonation process with regard to the endothermicity of the fragmentations, thus leading to spontaneous fragmentation. Besides, even if a slight upward trend can be observed when E/N is lowered, the proportion of MH^+ relative to the fragments was not significantly increased (Fig. 6).

Consequently, it does not seem to be worthwhile decreasing the E/N ratio to reduce fragmentation of the pyrethroid molecules during the HS-PTR-MS analysis. Fragmentation therefore seems unavoidable for pyrethroid analysis via the HS-PTR-MS technique in the presently explored range of experimental conditions.

Sensitivity

Calibration is performed considering the sum of the signals of the protonated molecule MH^+ and those of the main fragments. The characteristic ions of the molecules under study summed for calibration are listed in Table 1.

Note that since experimental applications involve commercial insecticides possibly containing additives and solvents, complex mass spectra are likely to arise, especially for m/z below 100. Several compounds may therefore overlap at a single m/z . To reduce the uncertainty associated to mass spectra deconvolution, only fragment ions with m/z larger than 100 are considered for calibration. Schwarz et al. [32] suggest an optimized approach for the quantification of compounds with overlapping fragments based on the study of the fragmentation patterns, but this requires knowing in advance all the compounds present in the gas mixture, which would not be the case if commercial formulations are investigated.

Besides, since most pyrethroid molecules contain common fragments, several m/z may overlap if different pyrethroids are simultaneously detected. This difficulty can be bypassed through mass spectra deconvolution, thanks to the specific ion of each pyrethroid.

The influence of the concentration variations of the precursor ion H_3O^+ on the sensitivity of the HS-PTR-MS is taken into account through the normalization of the measured ion count rates to the $H_3^{18}O^+$ count rate (m/z 21). Besides, the molecules under study can also react with water clusters $H_3O^+(H_2O)_n$ (m/z 37, 55, and 73 for respectively $n=1, 2, \text{ or } 3$). The efficiency of proton transfer reactions may be different depending on the value of n (0, 1, 2, or 3).

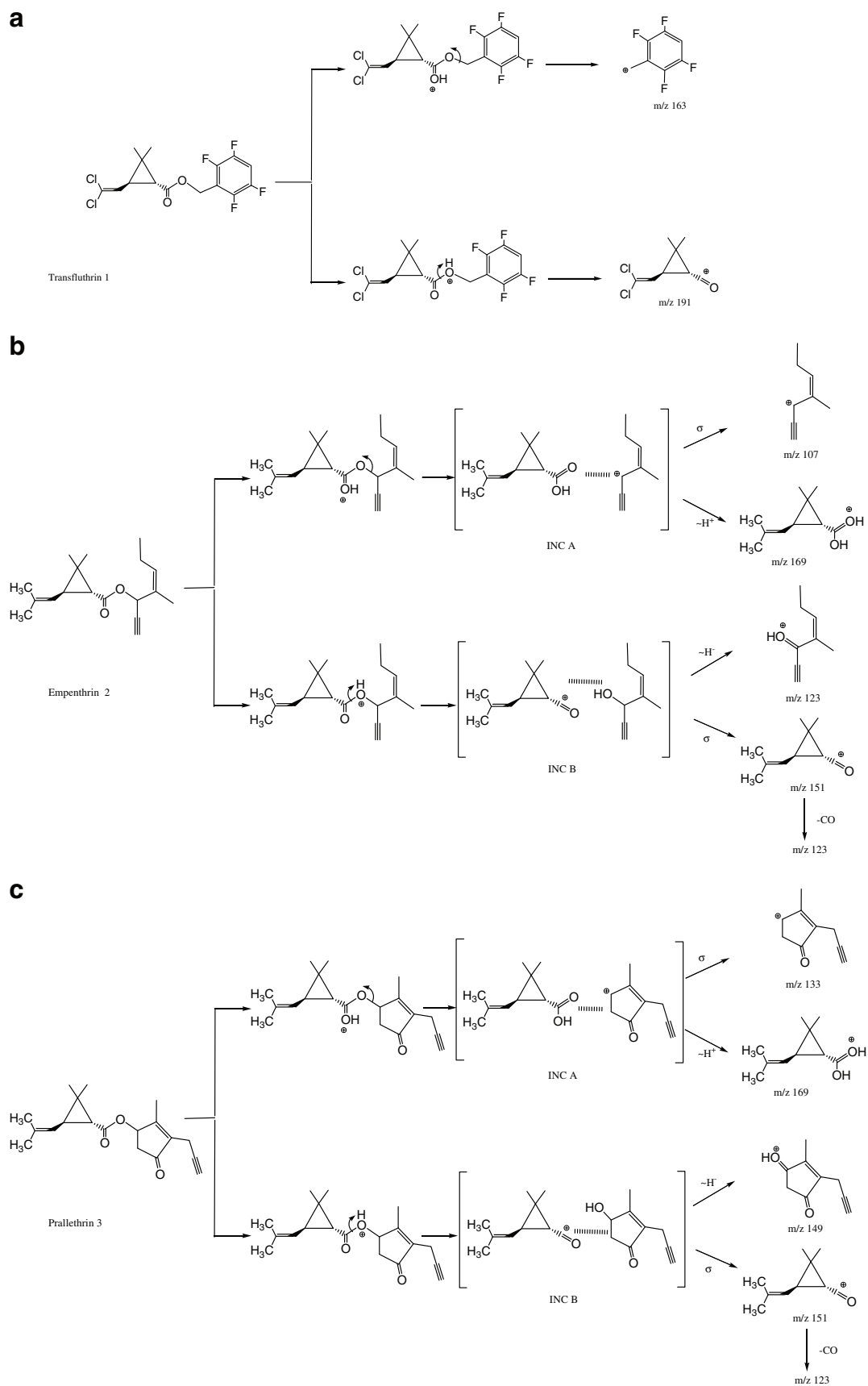


Fig. 5 Main fragmentation reactions of *transfluthrin* (1), *empenthrin* (2), and *prallethrin* (3) under HS-PTR-MS conditions

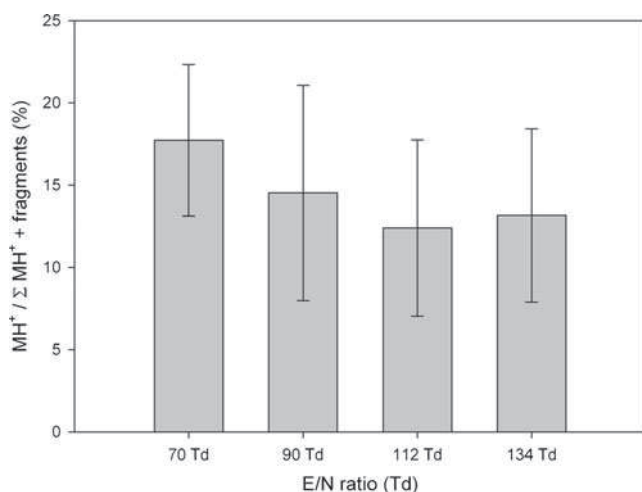
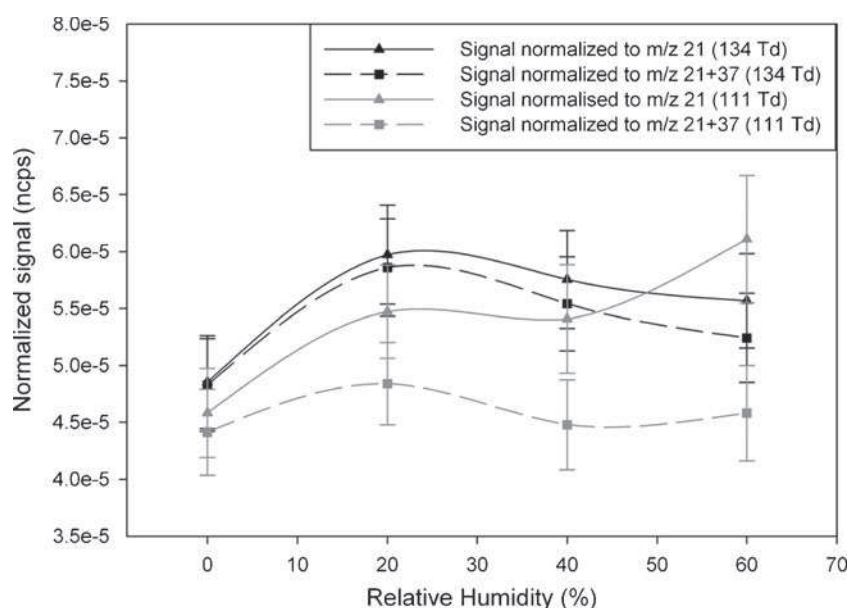


Fig. 6 Proportion of protonated molecule MH^+ relative to the sum of MH^+ and fragments

As a result, water vapor level in the drift tube, either due to the humidity of the sample itself or due to the water level in the ion source, may influence the HS-PTR-MS signal [29,32,33]. To correct the influence of the atmospheric humidity, normalization to the signal of the water clusters (generally only to the signal of $H_3O^+(H_2O)$ ($m/z37$) because of the very low proportion of $m/z55$ and 73) can also be performed [10].

For most compounds, the transfer reaction of analyte gases with bare H_3O^+ is as efficient as the reaction with $H_3O^+(H_2O)$. However, for certain compounds such as toluene or benzene, the transfer reaction rates for the clusters are close to zero [29]. In such specific cases, humidity is likely to strongly affect the sensitivity, especially if a low E/N ratio is used, which promotes the proportion of clusters

Fig. 7 Influence of relative humidity on the HS-PTR-MS signal of *prallethrin* (**3**) normalized to $m/z21$ and to $m/z21+37$ at $E/N=134$ and 111 Td



relative to bare H_3O^+ . If the HS-PTR-MS is operated in the typical default conditions (E/N ranging from 120 to 140 Td), the proportion of water clusters formed with H_3O^+ is on the contrary expected to be very low [10,34] due to the energetic collisions breaking the clusters in the drift tube, even if the relative humidity of the sampled air is important.

The effect of humidity on *prallethrin* (**3**) was investigated by adding a humidification system to the dilution channel in the generation setup. While a constant concentration flux of *prallethrin* (**3**) was generated over time, different relative humidities (RH) were tested (0, 20, 40, and 60 % at 27 °C) at E/N of 111 and 134 Td.

At an E/N of 134 Td, it is experimentally confirmed that few water clusters are present in the drift tube since the relative abundance of $m/z37$ (corresponding to the cluster $H_3O^+(H_2O)$) never exceeds 6 % of the potential precursor ions present (H_3O^+ and $H_3O^+(H_2O)$). Bare H_3O^+ is therefore always largely predominant, which considerably limits the eventual effect of humidity. On the contrary, at an E/N of 111 Td, the proportion of clusters is much higher and noticeably increases when the relative humidity is increasing (25 % of cluster $H_3O^+(H_2O)$ at 60 % RH). In the case of a compound being sensitive to humidity, this high proportion of clusters is likely to limit its sensitivity. The HS-PTR-MS signal of *prallethrin* (**3**), studied under varying RH conditions, is either normalized to $m/z21$ alone or to $m/z 21+37$ at E/N of 111 and 134 Td (Fig. 7).

At an E/N of 134 Td, when the raw signal is normalized to $m/z21$ alone, only small and insignificant variations of the signal can be noted, indicating that the increase of humidity does not affect the sensitivity (no fall of the response is observed). When the signal is normalized to $m/z21+37$, the variations are not particularly smoothed, which confirms

that the influence of the cluster is very limited because its proportion is very low compared to $m/z21$. Actually, if the cluster $m/z37$ had a significant importance as a precursor ion, the normalization through its value would improve the stability of the signal.

At an E/N of 111 Td, the signal increases with relative humidity when the raw data are normalized to $m/z21$ alone (Fig. 7) because the cluster ion proportion also increases, but is not accounted for as a precursor ion (no normalization through its abundance). Such a rising trend also confirms that the transfer reaction efficiency is as good with H_3O^+ , (H_2O) as with bare H_3O^+ . Moreover, the variations of the signal are smoothed by the normalization to $m/z21+37$, which confirms the role of the cluster ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ as a significant precursor ion when the humidity goes up.

Humidity has therefore no significant influence on the overall sensitivity of *prallethrin* (3). Under default HS-PTR-MS conditions (E/N ratios ranging from 120 to 140 Td, as chosen for the present study since fragmentation was not significantly reduced at a lower E/N ratio), since the proportion of water clusters is very limited, normalization to H_3O^+ ion alone is sufficient, even under high relative humidity conditions. If a lower E/N ratio is applied, it is necessary to consider all the precursor ions present in the drift tube for normalization, i.e., bare H_3O^+ and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$, to account for humidity. These tests anyhow confirm that humidity does not limit the sensitivity of the compound.

The calibration curve shows the ion count rates normalized to $m/z21$ (in normalized counts per second) versus the concentrations of the pesticides (in parts per billion in volume; Fig. 8), whose slope defines the sensitivity [29], expressed in normalized counts per second per part per billion in volume (Table 2). All data show the linear behavior of the response over the investigated concentration range.

The uncertainty associated with the sensitivity values is found to range from 15 to 25 %, which includes the uncertainties of both HS-PTR-MS measurements and pesticide generation. Such an instrumental accuracy was already obtained in previous works for the analysis of VOCs involving HS-PTR-MS [19,32,34].

As shown in Table 2, significant differences are observed between sensitivities of the molecules under study. In particular, *transfluthrin* (1) exhibits a sensitivity one order of magnitude below that of *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3). These deviations may be due to both the differences in the transmission efficiency of the characteristic ions and to the thermodynamic and kinetic characteristics of the molecules.

On the one hand, it has been shown that the transmission efficiency noticeably decreases for m/z higher than 120 in a PTR-MS analyzing device [35]. As a result, the *transfluthrin* (1) calibration that relies on characteristic ions ranging from $m/z163$ to 375 suffers from poor transmission

efficiency and therefore presents a lower raw signal compared to *prallethrin* (3) or *empenthrin* (2), whose characteristic ions do not exceed $m/z169$.

On the other hand, both proton affinity and proton transfer reaction rates may have an influence on the overall sensitivity. As regards kinetics, since no significant difference is observed between the transfer reaction rate values for the molecules under study, it is likely that this factor does not have an important influence on the overall sensitivity. Concerning thermodynamics, the higher the PA of the molecule, the more efficient the protonation. As a result, for equivalent amounts of the parent molecules, a larger quantity of protonated molecules is obtained, thus increasing the sensitivity of detection. On the contrary, it has been shown that when the PA difference between the molecule and water is small, as for formaldehyde for instance ($\text{PA}(\text{H}_2\text{CO})=711.0 \text{ kJ mol}^{-1}$) [36], involving a difference of 20 kJ mol^{-1} , the back-reaction of the protonated molecule with water occurs and reduces the sensitivity [37]. As indicated in “Quantum chemistry calculation of proton affinities and proton transfer reaction rate coefficients”, $\text{PA}(\mathbf{1})$ is close to 880 kJ mol^{-1} , while $\text{PA}(\mathbf{2})$ and $\text{PA}(\mathbf{3})$ are close to 900 kJ mol^{-1} . These values are significantly higher than $\text{PA}(\text{H}_2\text{O})$, and moreover, the small difference between $\text{PA}(\mathbf{1})$ and $\text{PA}(\mathbf{2})$ or $\text{PA}(\mathbf{3})$ has probably only a very limited influence on the overall sensitivity. Probably, transmission efficiency is the most influent factor that explains the lower sensitivity observed for *transfluthrin* (1).

Field measurements

The following section illustrates the possible experimental applications of the analytical development presented above. The present experiment focuses on the time profile of *transfluthrin* (1) emitted in an indoor atmosphere. An electric vaporizer containing 13.4 % (w/w) *transfluthrin* (1), adsorbed on a solid pad refill is applied in a full-scale environmental room (32.3 m^3) under controlled conditions (air exchange rate, temperature, and relative humidity).

The vaporizer is plugged in for 8 h according to typical night duration. The air is monitored online with the HS-PTR-MS during and after application until the concentration levels return to the background level measured before application (reference situation). The HS-PTR-MS device is connected to the sampling line and operated at the conditions used for calibration (drift tube pressure, 2.2 mbar; $E/N=134$ Td; multiple ion detection mode, 1-s integration time).

As soon as the electric vaporizer is plugged in, the concentration emitted from the vaporizer rapidly increases (Fig. 9), then decreases after unplugging to come down to the reference situation in more than 17 h. The obtained concentration profile provides two key parameters for an

Fig. 8 Calibration curves of *transfluthrin* (a), *prallethrin* (b), and *empenthrin* (c) in dry nitrogen (0 % RH)

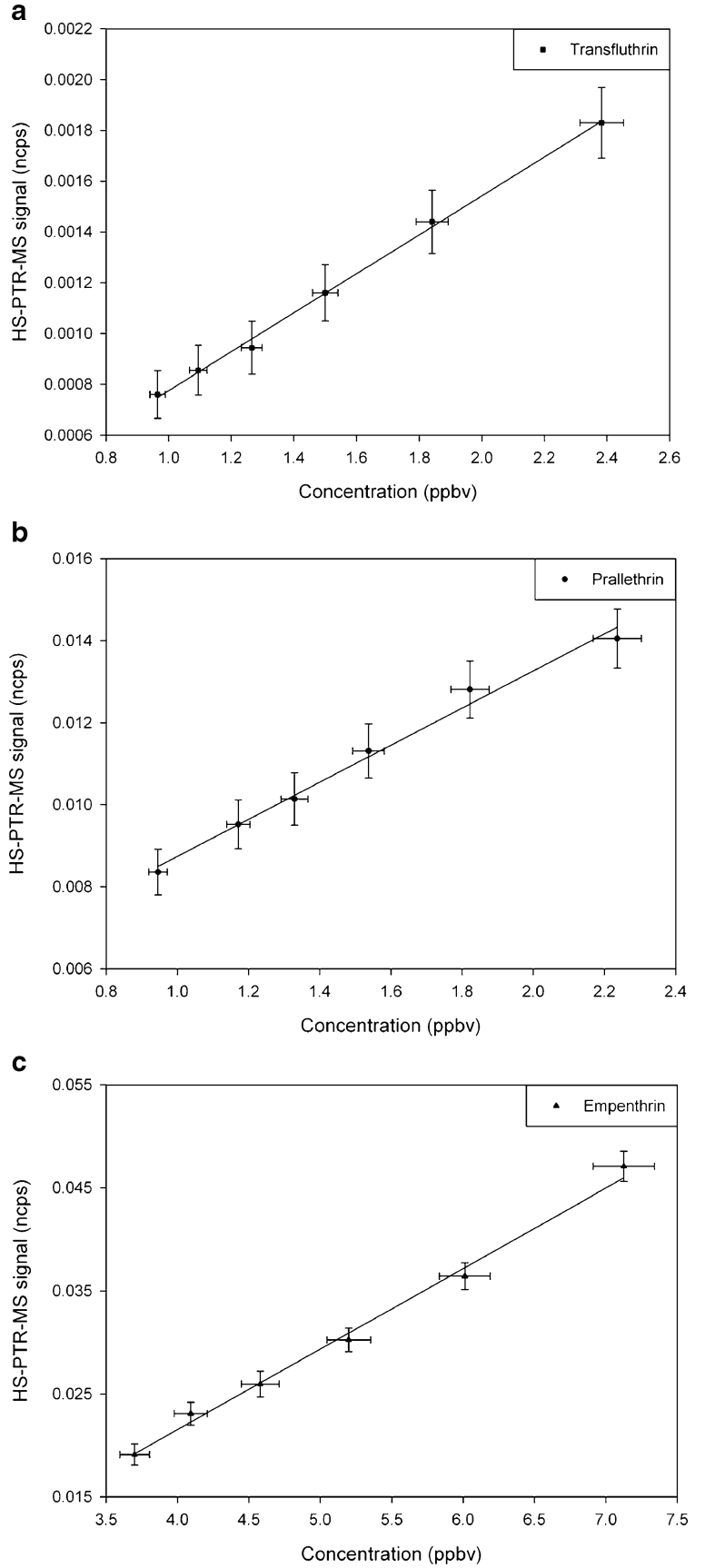


Table 2 Experimentally determined sensitivities of *transfluthrin*, *prallethrin*, and *empenthrin*

	<i>Transfluthrin</i> (1)	<i>Empenthrin</i> (2)	<i>Prallethrin</i> (3)
Sensitivity (ncps ppbv ⁻¹) ±uncertainty	$(0.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$(7.8 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(4.6 \pm 0.6) \times 10^{-3}$

eventual future exposure evaluation: the peak concentration and the apparition and decay rates.

Advantages and limitations of the analytical device

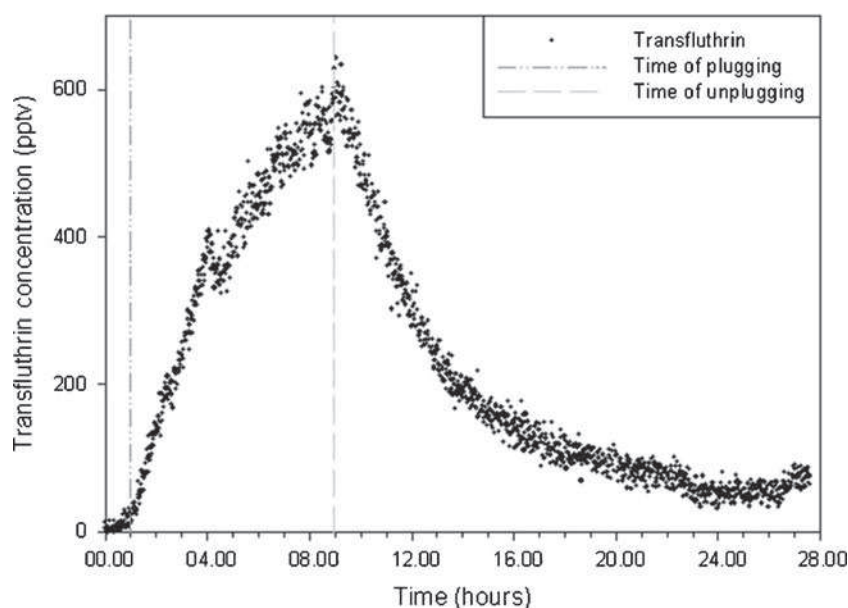
HS-PTR-MS appears to be an effective analytical device for the analysis of semi-volatile organic compounds in the atmosphere. Actually, it makes it possible to detect three of the four pesticides under study. Only *tetramethrin* (4) is not detected by the HS-PTR-MS despite its proton affinity being higher than that of water. This phenomenon is due to the low volatility of this compound which is mainly present in the particulate phase. For this class of compounds, other analytical techniques such as aerosol mass spectrometry should therefore be considered.

The absence of a chromatographic system upstream from the HS-PTR-MS gives the opportunity to obtain real-time high time-resolved measurements, potentially for extended periods of time. All the atmospheric compounds having a proton affinity higher than that of water are actually simultaneously analyzed, thanks to this analytical procedure. Moreover, due to the soft ionization mode, the individual compounds are identified according to the m/z of the few ions corresponding to each compound. Unfortunately, for

analysis of complex gas mixtures, several compounds may overlap at a single m/z , which is likely to lead to an overestimation of the compounds under study. The use of a PTR time-of-flight MS (described in [38] and [39]) to increase the m/z resolution could bypass this difficulty. However, it is inefficient when the overlaps are caused by isobaric ions. With regard to the context of the study, this case can occur if several pyrethroids containing a common structure (viz., chrysanthemic acid or chlorinated chrysanthemic acid) are simultaneously analyzed. For instance, *empenthrin* (2) and *prallethrin* (3) would produce several common ions (i.e., chrysanthemic acid, m/z 169; chrysanthemyl cation, m/z 123; and chrysanthemyl acylium ion, m/z 151) if they are concurrently detected. To solve this difficulty, it is necessary to study the fragmentation patterns of the pure compounds and to use the mass spectrum deconvolution technique to assign the contribution of each molecule on the ions under study, thanks to the specific ions.

The main limitation of the HS-PTR-MS for the measurement of pyrethroid compounds in indoor air is probably its poor sensitivity compared to other analytical techniques. While the limits of detection with classical methods are of the order of <0.1 pptv for *transfluthrin* [40,41], the experimental detection limit of the HS-PTR-MS, observed during the field experiment for *transfluthrin* (1), is of the order of 50 pptv. HS-PTR-MS is therefore not suited for the analysis of the background air levels in indoor air. However, the time resolution provided by this instrument is not required in the context of background air concentration measurements since no or only little variation of the concentration is expected. On the contrary, in the perspective of monitoring the temporal evolution of pesticide concentration during the application of a commercial insecticide, the measurement

Fig. 9 Concentration versus time profile of *transfluthrin* (1) during and after vaporizer application (the dashed gray line represents the time of unplugging)



frequency is probably more crucial, but a poorer sensitivity is meanwhile achieved.

With regard to the uncertainty associated with the HS-PTR-MS measurements, it should be kept in mind that the measurement integrates the whole analytical chain. To get comparable results, the uncertainties corresponding to these steps in off-line methods should therefore be considered. Several authors observe between 10 and 25 % uncertainty including all steps of the analytical procedure for off-line techniques [42–45], which is comparable to the uncertainty found with the HS-PTR-MS (15–25 %). Different studies [29,34,46] moreover find very good agreement of the results between the HS-PTR-MS technique and alternative and more established analytical methods on different compounds, accounting for the measurement uncertainties of both instruments.

The main strength of the HS-PTR-MS as a new analytical device to study semi volatile compound behavior in indoor environments (i.e., pesticide temporal evolution after application) is the possibility of monitoring the evolution of the contaminant concentrations versus time with a high time resolution (more than one measurement per minute). Compared to the analytical methods used so far, which typically involve time-consuming sampling and off-line analytical steps [40,47–49], the time resolution between two measurements has been considerably enhanced. Due to the analytical constraints and to the low background levels of pesticides found indoor that require extended time of accumulation, the sampling time typically ranged from more than 1 h up to several days [50–52]. Leva et al. [47], Berger-Preiss et al. [48], and Ramesh and Vijayalakshmi [53] managed to reduce it to <1 h, but for a relatively limited number of measures. In contrast, the measurement frequency drops to one measurement per minute or less with the HS-PTR-MS, potentially for extended periods of measurement time (24 h or more). Moreover, no pretreatment of the sample is required, which involves potential risk of analyte loss, e.g., during transport, storage, extraction, and cleanup [46,54] or through photodecomposition [40,55]. Finally, the implementation and the use of the analytical device for experimental study are relatively easy once the initial parameters are adjusted. Both the fast time response and ease of use therefore give this analytical technique an innovative perspective for online measurements in indoor environments.

Conclusion

In addition to the wide range of volatile organic pollutants the HS-PTR-MS can monitor, this online analytical method with fast time response has shown the potential to measure semi-volatile pyrethroid compounds in indoor environments. Thanks to its good time resolution, the use of this

technique makes it possible to follow concentrations having a high temporal variability, for instance during and just after insecticide treatment.

With regard to the performance of this analytical method, the measurement uncertainty is comparable to those found for state-of-the-art off-line methods. However, its limit of detection is undoubtedly poorer than with other off-line techniques that accumulate compounds for several hours. Depending on the context, it is clear that other methods are more suited, especially for background air level measurements. A compromise has therefore to be found between time resolution and sensitivity. However, in order to concurrently get high time-resolved and highly sensitive measurements, thus solving the main weaknesses of the device, off-line sampling on different adsorbents followed by a GC-MS analysis and online HS-PTR-MS monitoring could simultaneously be performed since these techniques provide complementary results.

The potential applications of HS-PTR-MS are thus considerably extended, now involving indoor air pollutions with semi-volatile organic compounds. Further experimental applications of different commercial insecticides in indoor environments with HS-PTR-MS monitoring are foreseen.

Acknowledgments This project has been supported by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety (ANSES, project EST-2008/1/37). Aude Vesin received a doctoral grant from the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the French National Centre for Scientific Research (CNRS).

References

1. Klepeis NE, Nelson WC, Ott WR, Robinson JP, Tsang AM, Switzer P, Behar JV, Hern SC, Engelmann WH (2001) The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 11:231–252
2. Schweizer C, Edwards RD, Bayer-Oglesby L, Gauderman WJ, Ilacqua V, Jantunen MJ, Lai HK, Nieuwenhuijsen M, Künzli N (2007) Indoor time microenvironment activity patterns in seven regions of Europe. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 17:170–181
3. Echols S, Macintosh D, Hammerstrom K, Ryan B (1999) Temporal variability of microenvironmental time budgets in Maryland. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 9:502–512
4. Whitmore RW, Immerman FW, Camann DE, Bond AE, Lewis RG, Schaum JL (1994) Non-occupational exposure to pesticides for residents of two US cities. *Arch Environ Contam Toxicol* 26:47–59
5. Clayton CA, Pellizzari ED, Whitmore RW, Quackenboss JJ, Adgate J, Sefton K (2003) Distributions, associations, and partial aggregate exposure of pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (MNCPEs). *J Expo Anal Environ Epidemiol* 13:100–111
6. Morgan MK, Sheldon LS, Crogan CW, Jones PA, Robertson GL, Chuang JC, Wilson NK, Lyu CW (2005) Exposure of preschool

- children to chlorpyrifos and its degradation products 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in their everyday environments. *J Expo Anal Environ Epidemiol* 15:297–309
7. Bouvier G, Blanchard O, Momas I, Seta N (2006) Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: a French pilot study. *Sci Total Environ* 366:74–91
 8. Lindinger W, Hansel A, Jordan A (1998) On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTRMS)—medical applications, food control and environmental research. *Int J Mass Spectrom* 173:191–241
 9. Blake RS, Monks PS, Ellis AM (2009) Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chem Rev* 109:861–896
 10. De Gouw J, Warneke C (2007) Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom Rev* 26:223–257
 11. Han KH, Zhang JS, Wargocki P, Knudsen HN, Guo B (2010) Determination of material emission signatures by PTRMS and their correlations with odor assessments by human subjects. *Indoor Air* 20:341–354
 12. Han KH, Zhang JS, Knudsen HN, Wargocki P, Chen H, Varshney PK, Guo B (2011) Development of a novel methodology for indoor emission source identification. *Atmos Environ* 45:3034–3045
 13. Wisthaler A, Strom-Tejsten P, Fang L, Arnaud TJ, Hansel A, Mark TD, Wyon DP (2007) PTR-MS assessment of photocatalytic and sorption-based purification of recirculated cabin air during simulated 7-h flights with high passenger density. *Environ Sci Technol* 41:229–234
 14. Fang L, Zhang G, Wisthaler A (2008) Desiccant wheels as gas-phase absorption (GPA) air cleaners: evaluation by PTR-MS and sensory assessment. *Indoor Air* 18:375–385
 15. Weschler CJ, Wisthaler A, Cowlin S, Tamas G, Strom-Tejsten P, Hodgson AT, Destaillets H, Herrington J, Zhang JJ, Nazaroff WW (2007) Ozone-initiated chemistry in an occupied simulated aircraft cabin. *Environ Sci Technol* 41:6177–6184
 16. Bekarian N, Payne-Sturges D, Edmondson S, Chism B, Woodruff TJ (2006) Use of point-of-sale data to track usage patterns of residential pesticides: methodology development. *Environ Health* 5:15
 17. Weschler CJ, Nazaroff WW (2008) Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos Environ* 42:9018–9040
 18. Hunter EP, Lias SG (1998) Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: an update. *J Phys Chem Ref Data* 27:413–656
 19. Hewitt CN, Hayward S, Tani A (2003) The application of proton transfer reaction–mass spectrometry (PTRMS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *J Environ Monit* 5:1–7
 20. Temime B, Francois S, Monod A, Wortham H (2002) An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder. *Environ Pollut* 120:609–616
 21. Pflieger M, Monod A, Wortham H (2009) Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos Environ* 43:5597–5603
 22. Gautrois M, Koppmann R (1999) Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *J Chromatogr A* 848:239–249
 23. Tumbiolo S, Vincent L, Gal JF, Maria PC (2005) Thermogravimetric calibration of permeation tubes used for the preparation of gas standards for air pollution analysis. *Analyst* 130:1369–1374
 24. Curtiss LA, Redfern PC, Raghavachari K (2007) Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J Chem Phys* 127:124105
 25. Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, Scalmani G, Barone V, Mennucci B, Petersson GA, Nakatsuji H, Caricato M, Li X, Hratchian HP, Izmaylov AF, Bloino J, Zheng G, Sonnenberg JL, Hada M, Ehara M, Toyota K, Fukuda R, Hasegawa J, Ishida M, Nakajima T, Honda Y, Kitao O, Nakai H, Vreven T, Montgomery JA, Peralta JE, Ogliaro F, Bearpark M, Heyd JJ, Brothers E, Kudin KN, Staroverov VN, Keith T, Kobayashi R, Normand J, Raghavachari K, Rendell A, Burant JC, Iyengar SS, Tomasi J, Cossi M, Rega N, Millam JM, Klene M, Knox JE, Cross JB, Bakken V, Adamo C, Jaramillo J, Gomperts R, Stratmann RE, Yazyev O, Austin AJ, Cammi R, Pomelli C, Ochterski JW, Martin RL, Morokuma K, Zakrzewski VG, Voth GA, Salvador P, Dannenberg JJ, Dapprich S, Daniels AD, Farkas O, Foresman JB, Ortiz JV, Cioslowski J, Fox DJ (2010) Gaussian 09, revision B.01. Gaussian, Inc., Wallingford
 26. Bouchoux G (2007) Gas-phase basicities of polyfunctional molecules. Part I: Theory and methods. *Mass Spectrom Rev* 26:775–835
 27. Su T, Chesnavich WJ (1982) Parametrization of the ion-polar molecule collision rate-constant by trajectory calculations. *J Chem Phys* 76:5183–5185
 28. Zhao J, Zhang R (2004) Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds. *Atmos Environ* 38:2177–2185
 29. Warneke C, van der Veen C, Luxembourg S, de Gouw JA, Kok A (2001) Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *Int J Mass Spectrom* 207:167–182
 30. Tani A, Hayward S, Hansel A, Hewitt CN (2004) Effect of water vapour pressure on monoterpene measurements using proton transfer reaction–mass spectrometry (PTR-MS). *Int J Mass Spectrom* 239:161–169
 31. Fleet IA, Monaghan JJ (1997) Comparison of electrospray mass spectrometry of chrysanthemic acid ester pyrethroid insecticides with electron ionization and positive-ion ammonia chemical ionization methods. *Rapid Commun Mass Spectrom* 11:796–802
 32. Schwarz K, Filipiak W, Amann A (2009) Determining concentration patterns of volatile organic compounds in exhaled breath by PTRMS. *J Breath Res* 3:1–15
 33. Sinha V, Custer TG, Kluepfel T, Williams J (2009) The effect of relative humidity on the detection of pyrrole by PTR-MS for OH reactivity measurements. *Int J Mass Spectrom* 282:108–111
 34. De Gouw JA, Goldan PD, Warneke C, Kuster WC, Roberts JM, Marchewka M, Bertman SB, Pszenny AAP, Keene WC (2003) Validation of proton transfer reaction–mass spectrometry (PTRMS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002. *J Geophys Res* 108:365–382
 35. Taipale R, Ruuskanen TM, Rinne J, Kajos MK, Hakola H, Pohja T, Kulmala M (2008) Technical note: quantitative long-term measurements of VOC concentrations by PTR-MS measurements, calibration, and mixing ratio calculation methods. *Atmos Chem Phys* 8:6681–6698
 36. Czako G, Nagy B, Tasi G, Somogyi A, Simunek J, Noga J, Braams BJ, Bowman JM, Csaszar AG (2009) Proton affinity and enthalpy of formation of formaldehyde. *Int J Quantum Chem* 109:2393–2409
 37. Vlasenko A, Macdonald AM, Sjostedt SJ, Abbatt JPD (2010) Formaldehyde measurements by proton transfer reaction—mass spectrometry (PTR-MS): correction for humidity effects. *Atmos Meas Tech* 3:1055–1062
 38. Blake RS, Whyte C, Hughes CO, Ellis AM, Monks PS (2004) Demonstration of proton-transfer reaction time-of-flight mass spectrometry for real-time analysis of trace volatile organic compounds. *Anal Chem* 76:3841–3845
 39. Jordan A, Haidacher S, Hanel G, Hartungen E, Maerk L, Seehauser H, Schottkowsky R, Sulzer P, Maerk TD (2009) A high resolution

- and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-TOF-MS). *Int J Mass Spectrom* 286:122–128
40. Barro R, Garcia-Jares C, Llompart M, Bollain MH, Cela R (2006) Rapid and sensitive determination of pyrethroids indoors using active sampling followed by ultrasound-assisted solvent extraction and gas chromatography. *J Chromatogr A* 1111:1–10
 41. Yoshida T (2009) Simultaneous determination of 18 pyrethroids in indoor air by gas chromatography/mass spectrometry. *J Chromatogr A* 1216:5069–5076
 42. Rudel RA, Camann DE, Spengler JD, Korn LR, Brody JG (2003) Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ Sci Technol* 37:4543–4553
 43. Borrás E, Sanchez P, Muñoz A, Tortajada-Genaro LA (2011) Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of pesticides in gaseous and particulate phases in the atmosphere. *Anal Chim Acta* 699:57–65
 44. Hayward SJ, Gouin T, Wania F (2010) Comparison of four active and passive sampling techniques for pesticides in air. *Environ Sci Technol* 44:3410–3416
 45. Wang J, Tuduri L, Millet M, Briand O, Montury M (2009) Flexibility of solid-phase microextraction for passive sampling of atmospheric pesticides. *J Chromatogr A* 1216:3031–3037
 46. Ambrose JL, Haase K, Russo RS, Zhou Y, White ML, Frinak EK, Jordan C, Mayne HR, Talbot R, Sive BC (2010) A comparison of GC-FID and PTRMS measurements in ambient air under conditions of enhanced monoterpene loading. *Atmos Meas Tech* 3:959–980
 47. Leva P, Katsoyiannis A, Barrero-Morero J, Kephelopoulou S, Kotzias D (2009) Evaluation of fate of the active ingredients of insecticides sprays used indoors. *J Environ Sci Health B* 44:51–57
 48. Berger-Preiss E, Koch W, Gerling S, Kock H, Appel KE (2009) Use of biocidal products (insect sprays and electro-vaporizer) in indoor areas—exposure scenarios and exposure modelling. *Int J Hyg Environ Health* 212:505–518
 49. Dobson R, Scheyer A, Rizet AL, Mirabel P, Millet M (2006) Comparison of the efficiencies of different types of adsorbents at trapping currently used pesticides in the gaseous phase using the technique of high volume sampling. *Anal Bioanal Chem* 386:1781–1789
 50. Lu C, Fenske RA (1998) Air and surface chlorpyrifos residues following residential broadcast and aerosol pesticide applications. *Environ Sci Technol* 32:1386–1390
 51. Stout DM, Mason MA (2003) The distribution of chlorpyrifos following a crack and crevice type application in the US EPA indoor air quality research house. *Arch Environ Contam Toxicol* 50:31–44
 52. Berger-Preiss E, Kriemhild AS, Mechthold R, Bert I, Karsten L (1997) The behaviour of pyrethroids indoors: a model study. *Indoor Air* 7:248–261
 53. Ramesh A, Vijayalakshmi A (2001) Monitoring of allethrin, deltamethrin, esbiothrin, *prallethrin* and transfluthrin in air during the use of household mosquito repellents. *J Environ Monit* 3:191–193
 54. Garcia-Jares C, Regueiro J, Barro R, Dagnac T, Llompart M (2009) Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Atmos Environ* 37:5477–5483
 55. Fernandez-Alvarez M, Lores M, Llompart M, Garcia-Jares C, Cela R (2007) The photochemical behaviour of five household pyrethroid insecticides and a synergist as studied by photo-solid-phase microextraction. *Anal Bioanal Chem* 338:1235–1247

C.2. Synthèse des capacités du HS-PTR-MS à mesurer des pyréthriinoïdes en phase gazeuse

C.2.1. Génération contrôlée du flux gazeux de pesticide

Les méthodes de production des gaz étalons sont généralement divisées en deux grandes catégories : les méthodes statiques et les méthodes dynamiques (Barratt, 1981). Les méthodes statiques consistent à placer une substance étalon (solide ou liquide) en quantité connue dans une enceinte inerte de volume connu, puis à l'évaporer (ou la sublimer) par chauffage. Ces méthodes sont simples à mettre en œuvre mais présentent l'inconvénient de produire des volumes limités de gaz étalon ayant de courtes durées de vie. En effet, des pertes de composés peuvent se produire sur les parois de l'enceinte, qui présente un fort rapport surface/volume. Les méthodes dynamiques sont quant à elles basées sur la sublimation (ou l'évaporation) en continu d'un composé pur solide (ou liquide), qui charge un flux de gaz propre et régulier passant à sa proximité. La concentration de l'étalon gazeux est ensuite obtenue par pesées régulières des quantités de composé perdues par sublimation (ou évaporation). Dès lors que l'équilibre adsorption/désorption de la substance étalon sur les parois est établi, les pertes par adsorption sur les parois du système n'ont plus d'influence sur les concentrations dans le flux gazeux. Ces méthodes présentent donc l'avantage de produire un gaz étalon en continu, permettant d'effectuer de nombreux tests dans des conditions identiques. En raison de ses nombreux avantages, la méthode dynamique s'avère donc être la plus adaptée à la présente étude.

Le dispositif expérimental de génération par perméation mis en place pour produire les gaz étalon des espèces pyréthriinoïdes étudiées, permet d'obtenir un flux d'azote contenant les pesticides gazeux en concentration connue et constante dans le temps (cf. C.1.2 – « *Pesticides gas phase generation* »). L'évolution des concentrations dans le flux gazeux peut être visualisée en traçant la perte de masse cumulée en fonction du temps (Figure 24). Si l'évolution de la perte de masse est linéaire, alors le flux de pesticide gazeux généré est constant. Les pentes des droites de régression linéaire représentent donc les taux de génération (Γ en $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$) des différents composés. Enfin, les concentrations en sortie de la chambre de perméation sont obtenues en divisant les taux de génération par le débit du flux d'azote (d en $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) comme présenté dans l'équation 8 :

$$C_{\text{pesticide}} = \frac{\Gamma_{\text{pesticide}}}{d} \quad (8)$$

où $C_{\text{pesticide}}$ ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$) est la concentration en pesticide en sortie du banc à perméation, $\Gamma_{\text{pesticide}}$ ($\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$) est le taux de génération du pesticide considéré et d ($\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) est la somme des débits d'azote de génération et de dilution.

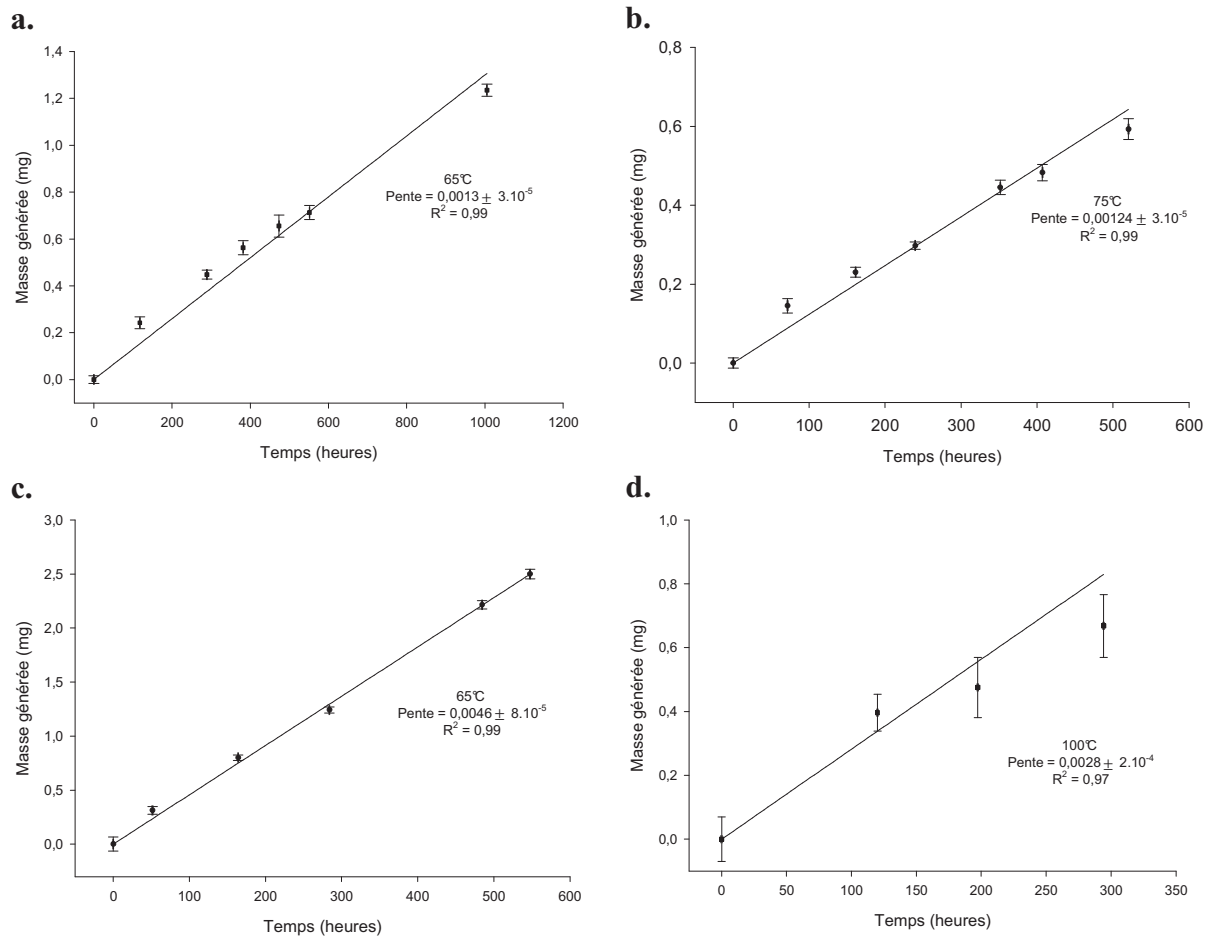


Figure 24 : Evolution des quantités cumulées de pesticides volatilisés pour la transfluthrine (a), prallethrine (b), empenthrine (c) et tétraméthrine (d) (les barres d'erreur correspondent à l'écart-type sur les 4 pesées (verticalement) et à $\pm 0,5$ h incertitude maximale estimée sur le temps (horizontalement))

L'utilisation de matériel de précision permet de réduire l'incertitude associée à la valeur de la concentration en sortie de la chambre de perméation $C_{\text{pesticide}}$:

- L'incertitude liée à la pesée de Δm est la source d'erreur prépondérante dans le système. Quatre répliqués de pesée sont réalisés et permettent ainsi d'estimer l'incertitude à moins de 3 % pour une perte de masse de 1 mg.
- Les incertitudes liées à Δt sont négligeables, puisque l'intervalle de temps entre les quatre pesées est de l'ordre de la minute, comparé aux intervalles de temps entre les pesées ($\Delta t > 72$ h). Par mesure de précaution, l'incertitude sur le temps est néanmoins fixée par défaut à 0,5 h.
- L'incertitude sur le débit d dépend de la précision du régulateur de débit à flux massique. En utilisant les données du fabricant (précision de 0,9 % pleine échelle), l'incertitude sur d varie de 1 à 2,5 % en fonction des débits utilisés.

Dans ces conditions, l'incertitude globale sur la concentration de pesticide généré est inférieure à 3 %, sauf pour la tétraméthrine. Ce composé étant peu volatil ($P_v = 2,8 \cdot 10^{-6}$ Pa), sa génération a en effet été difficile et moins régulière que pour les autres pyréthriinoïdes étudiés.

C.2.2. Contraintes thermodynamiques et cinétiques

L'utilisation du HS-PTR-MS pour la détection de composés en phase gazeuse est soumise à des contraintes théoriques d'ordre thermodynamique et cinétique. A la fois les valeurs d'affinité protonique des molécules étudiées ainsi que les constantes cinétiques de la réaction de transfert de proton sont cruciales. Ces paramètres sont en effet des critères nécessaires, mais néanmoins pas suffisants, pour s'assurer d'une détection et d'une quantification efficace des composés étudiés.

Les valeurs d'affinité protonique des molécules étudiées n'étant pas disponibles dans la littérature, une collaboration a été mise en place avec le Professeur Guy Bouchoux du Département de Chimie de l'Ecole Polytechnique, afin d'évaluer ce paramètre à l'aide du modèle G4MP2 (Curtiss *et al.*, 2007). Ces calculs ont montré que les quatre molécules étudiées avaient des affinités protoniques supérieures d'environ $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à celle de l'eau. Ces pyréthriinoïdes peuvent donc théoriquement être protonées par réaction de transfert de H_3O^+ . D'un point de vue thermodynamique, la détection des composés étudiés avec un HS-PTR-MS est donc possible.

En ce qui concerne la cinétique de réaction, les constantes de vitesse de la réaction de transfert (k_{SC} , en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) calculées à partir du moment dipolaire (μ_D , en D) et de la polarisabilité (α , en Å^3) des molécules, indiquent que la réaction de protonation est compatible avec le temps de séjour des espèces dans la chambre d'ionisation. A partir des valeurs des constantes de vitesse, les facteurs théoriques de sensibilité (en $\text{neps} \cdot \text{ppbv}^{-1}$) peuvent ensuite être calculés pour les composés étudiés à partir des équations suivantes. Dans un premier temps, la concentration d'ions RH^+ produits dans la source peut s'exprimer par l'Equation 9 (Lindinger *et al.*, 1998) :

$$[\text{RH}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (1 - e^{-k_i \cdot [\text{R}] \cdot t_R}) \approx [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot [\text{R}] \cdot k_i \cdot t_R \quad (9)$$

Avec $[\text{RH}^+]$ la concentration en ions formés dans la chambre de réaction (cm^{-3}), $[\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration des ions précurseurs (cm^{-3}), $[\text{R}]$ la concentration du composé analysé (cm^{-3}), k_i la constante de vitesse de la réaction de transfert de proton ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) et t_R le temps de réaction (s). Ce calcul théorique fait l'hypothèse d'une absence complète de fragmentation des composés analysés.

Le temps de réaction (Equation 10) dépend de différents paramètres, dont la tension dans la chambre de réaction U (V) et la longueur de la chambre de réaction L (cm) :

$$t_R = \frac{L^2}{\mu \cdot U} = \frac{L^2 \cdot 273,15 \cdot p_{rea}}{T_{rea} \cdot 1013 \cdot \mu_0 \cdot U} \quad (10)$$

Avec p_{rea} la pression dans la chambre de réaction (mbar), T_{rea} la température dans la chambre de réaction (K), μ et μ_0 , la mobilité ionique et la mobilité ionique dans le vide ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

La concentration mesurée par le HS-PTR-MS peut donc se calculer de la manière suivante (Equation 11) :

$$[R] = \frac{1}{k_i \cdot t_R} \frac{[RH^+] \cdot Tr_{H_3O^+}}{[H_3O^+] \cdot Tr_{RH^+}} \quad (11)$$

Avec Tr_{RH^+} et $Tr_{H_3O^+}$ les valeurs de l'efficacité de transmission pour les ions RH^+ et H_3O^+ respectivement.

La concentration en ppbv dépend de la densité de l'air dans la chambre de réaction (Equations 12 et 13):

$$[R]_{ppb} = [R] \cdot \frac{10^9}{[air]} \quad (12)$$

$$[air] = \frac{273,15}{T_{rea}} \frac{6,02 \cdot 10^{23}}{22400} \frac{p_{rea}}{1013} \quad (13)$$

Le facteur de sensibilité théorique S_{th} , exprimé en $\text{ncps} \cdot \text{ppbv}^{-1}$ (normalisé par rapport à l'ion m/z 19, correspondant à $H_3^{16}O^+$) peut alors être exprimé par l'Equation (14) :

$$S_{th} = \frac{[RH^+]}{[R]_{ppbv} [H_3O^+]} = k_i \cdot t_R \frac{Tr_{RH^+}}{Tr_{H_3O^+}} \frac{[air]}{10^9} \quad (14)$$

Les valeurs des facteurs théoriques de sensibilité pour les molécules étudiées sont rassemblées dans le Tableau 12.

C.2.3. Facteurs de sensibilité expérimentaux

En dépit de la capacité théorique du HS-PTR-MS à détecter toutes les molécules d'intérêt, il n'a pas été expérimentalement possible de mesurer la tétraméthrine, probablement en raison de sa trop faible concentration en phase gazeuse. En conséquence, l'étalonnage du HS-PTR-MS est réalisé pour la transfluthrine, la pralléthrine et l'empenthrine.

Dans un premier temps, les principaux ions caractéristiques ont été identifiés à partir des spectres de masse de chaque pyréthriinoïde, en utilisant le HS-PTR-MS en mode scan, balayant les ions de m/z compris entre 20 et 400 (cf. C.1.2 – « *Fragmentation patterns* »). Ce travail a montré que les pyréthriinoïdes se fragmentaient fortement malgré l'ionisation douce du HS-PTR-MS, probablement en raison de la fragilité de la liaison ester présente dans la structure des pyréthriinoïdes (Figure 12). A partir de ces spectres de masse, différents mécanismes de fragmentation ont par ailleurs été proposés, permettant d'identifier des fragments communs à plusieurs molécules, mais également des fragments spécifiques, permettant de procéder à une identification fiable et incontestable de chaque pyréthriinoïde sur le terrain.

Afin de réduire la fragmentation, différentes conditions analytiques ont par ailleurs été testées en modifiant le rapport E/N dans la chambre d'ionisation (cf. C.1.2 – « *Fragmentation patterns* »). Des tests réalisés sur la transfluthrine n'ont néanmoins pas révélé une modification significative de la fragmentation. Il ne semble par conséquent pas pertinent de baisser le rapport E/N pour réduire la fragmentation puisque la modification de ce paramètre est susceptible de réduire la sensibilité du HS-PTR-MS. L'influence de l'humidité relative des gaz échantillonnés a également été étudiée sur la pralléthrine (0 %, 20 %, 40 % et 60 % d'humidité relative à 27°C) et n'a pas montré d'effet significatif sur la sensibilité du HS-PTR-MS (cf. C.1.2 – « *Sensitivity* », Fig. 7). Les variations des clusters de l'eau ($H_3O^+(H_2O)_n$) ne sont donc pas considérées pour le traitement des données brutes.

L'étalonnage du HS-PTR-MS a ensuite été réalisé en considérant la somme des intensités des ions caractéristiques, constitués par l'ion pseudo-moléculaire (MH^+) et des principaux fragments (cf. C.1.2 – « *Sensitivity* »). Les variations éventuelles de concentration de l'ion précurseur H_3O^+ dans la chambre d'ionisation sont prises en compte à travers la normalisation du signal brut par rapport à m/z 21 ($H_3^{18}O^+$).

Les droites d'étalonnage présentant le signal brut normalisé par rapport au signal de m/z 21 (correspondant à $H_3^{18}O^+$) (en coups par seconde normalisés – ncps) en fonction de la concentration en pesticides (en $\mu g \cdot m^{-3}$) (cf. C.1.2 – « *Sensitivity* », Fig. 8) permettent de déterminer les facteurs expérimentaux de sensibilité de chaque molécule, exprimés en $ncps \cdot ppbv^{-1}$ (cf. C.1.2 – « *Sensitivity* », Table 2). L'incertitude sur les facteurs expérimentaux de sensibilité est de l'ordre de 15 à 25 %, ce qui est cohérent avec les incertitudes communément reportées par les utilisateurs du HS-PTR-MS (de Gouw *et al.*, 2003 ; Hewitt *et al.*, 2003 ; Schwarz *et al.*, 2009). Cette incertitude est liée d'une part à l'incertitude des données brutes du HS-PTR-MS et d'autre part à l'incertitude des données de génération du gaz étalon.

C.2.4. Conclusions et perspectives d'utilisation

Au travers de la publication [Vesin et al. \(2012\)](#), la technique d'analyse du HS-PTR-MS montre sa capacité théorique et expérimentale à mesurer des pyréthriinoïdes présents en phase gazeuse. Les propriétés thermodynamiques et cinétiques des molécules étudiées (Tableau 12) sont en effet favorables à la production d'ions par protonation des pyréthriinoïdes. D'un point de vue expérimental, seule la tétraméthrine n'a pas pu être détectée parmi les quatre composés étudiés. En revanche, l'empenthrine, la pralléthrine et la transfluthrine ont pu être détectées et quantifiées.

Le dispositif de génération d'un flux constant et connu de pesticide gazeux permet dans un premier temps de réaliser un étalonnage fiable et précis de l'appareil, à des concentrations atmosphériques réalistes. La détermination du facteur expérimental de sensibilité pour chaque pyréthriinoïde (Tableau 12) permet par la suite d'avoir accès aux concentrations pendant l'épandage des insecticides commerciaux (cf. C.1.2 – « *Field measurements* », Fig. 9).

La différence observée entre les facteurs de sensibilité théoriques et expérimentaux (Tableau 12) montre en outre l'utilité de réaliser un étalonnage expérimental. Cette différence s'explique notamment par le fait que les valeurs théoriques sont normalisées par rapport à l'ion m/z 19 alors que les valeurs expérimentales sont normalisées par rapport à l'ion m/z 21, dont l'intensité est 500 fois plus faible que celle de l'ion m/z 19. Cette première source de divergence est donc facile à corriger. En outre, les facteurs de sensibilité théorique font l'hypothèse d'une absence complète de fragmentation des composés analysés, ce qui n'est en pratique pas le cas des pyréthriinoïdes étudiés, qui ont montré une tendance significative à la fragmentation (cf. C.1.2 – « *Fragmentation patterns* » Fig. 4 et Fig. 5). Enfin, les facteurs théoriques de sensibilité ne tiennent pas compte des différences d'efficacité de transmission entre les ions de m/z faibles et les ions de m/z élevés. Dans ces deux derniers cas, seule l'expérience est à même de déterminer l'influence de la fragmentation et des contraintes métrologiques sur les facteurs de sensibilité des molécules étudiées.

Tableau 12 : *Propriétés thermodynamiques et cinétiques et facteurs de sensibilité des molécules étudiées*

	Affinité protonique (kJ.mol ⁻¹)	Constante de vitesse k_{SC} (cm ³ .s ⁻¹)	Facteur théorique de sensibilité S_{th} (ncps.ppbv ⁻¹)	Facteur expérimental de sensibilité (ncps.ppbv ⁻¹)
Empenthrine	900±5	3,67.10 ⁻⁹	4,6.10 ⁻⁶	(7,8±0,4).10 ⁻³
Pralléthrine	900±5	3,60.10 ⁻⁹	4,5.10 ⁻⁶	(4,6±0,6).10 ⁻³
Transfluthrine	880±5	4,09.10 ⁻⁹	5,2.10 ⁻⁶	(0,8±0,2).10 ⁻³
Tétraméthrine	900±5	3,87.10 ⁻⁹	4,9.10 ⁻⁶	NA

L'utilisation du HS-PTR-MS pour le suivi en ligne des concentrations de pyréthriinoïdes dans la phase gazeuse pendant l'application de produits commerciaux semble donc tout à fait adaptée. En effet, cette méthode analytique, conçue à l'origine pour mesurer des COV en air extérieur, a montré sa capacité à détecter et à quantifier des COSV avec une résolution temporelle élevée rendant possible un suivi précis de l'évolution des concentrations en fonction du temps pendant et après les périodes d'application des produits insecticides ménagers, pour lesquels la variabilité des concentrations est importante.

C.3. Objectifs de la mesure des pesticides par l'HR-ToF-AMS et travaux préliminaires

C.3.1. Objectifs de la mesure HR-ToF-AMS

L'utilisation de l'HR-ToF-AMS permet de caractériser en continu la composition chimique des aérosols en fonction de leur distribution granulométrique. Cet analyseur en ligne permet également de quantifier les différentes composantes de l'aérosol, par défaut, les sulfates, les nitrates, les ions ammonium et la fraction organique. L'objectif du développement analytique réalisé sur l'HR-ToF-AMS dans ce travail est d'isoler la contribution des pesticides étudiés de la fraction organique totale. Bien que ces molécules présentent un intérêt particulier d'un point de vue sanitaire, leurs niveaux de concentration lors de l'application de sprays insecticides sont néanmoins encore peu connus à ce jour.

Afin d'obtenir une information qualitative et quantitative sur les pesticides étudiés, il est nécessaire de modifier le traitement par défaut des données acquises par l'HR-ToF-AMS. En effet, outre la présence des substances actives, l'aérosol épanché par les sprays commerciaux est susceptible d'inclure de très nombreuses espèces organiques (solvants, additifs). L'objectif du nouveau traitement des données HR-ToF-AMS est par conséquent de distinguer la contribution spécifique des pyréthriinoïdes parmi la fraction organique totale, composée des espèces épanchées au moment de la pulvérisation, mais également des composés initialement présents dans la matrice atmosphérique de la pièce.

C.3.2. Mesure des aérosols de pesticides générés en laboratoire

Préalablement à la mise en place d'une nouvelle stratégie de traitement des données, une étude détaillée des spectres de masse HR-ToF-AMS des pesticides purs est nécessaire. Il n'est en effet pas suffisant de se référer aux spectres de masse standards obtenus par impact électronique (IE) à 70eV (par exemple provenant de la librairie

NIST, v. 2.0) car les fragmentations obtenues après analyse avec l'HR-ToF-AMS peuvent être significativement différentes. [Alfarra \(2004\)](#) distingue ainsi plusieurs classes de composés :

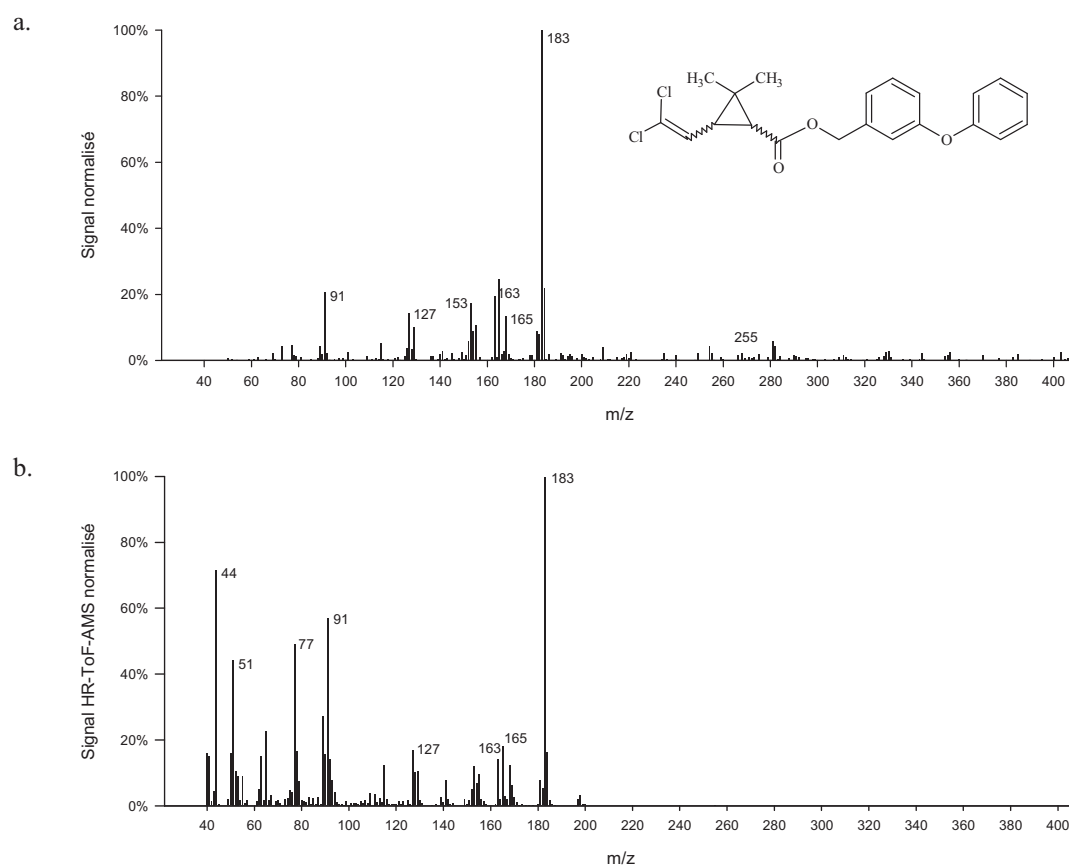
- Les composés très stables, incluant par exemple des structures aromatiques, tels que les HAP, pour lesquels la fragmentation par IE à 70eV et par analyse à l'aide de l'HR-ToF-AMS est quasiment identique
- Les composés à longues chaînes, comportant des groupes fonctionnels (alcools, esters, carbonyles...), pour lesquels les fragments observés sont les mêmes, mais dont les intensités lors de l'analyse avec l'HR-ToF-AMS sont plus élevées pour les petits fragments ($< m/z$ 60) et plus faibles pour les gros fragments,
- Les composés les plus oxydés, du type acides hydroxy-, oxo- et dicarboxyliques, très polaires, qui donnent deux fragments supplémentaires pour le spectre de masse HR-ToF-AMS par rapport au spectre de masse acquis par IE à 70eV. Ces deux ions à m/z 18 et 44 correspondent à H_2O^+ et CO_2^+ .

Ces différences observées par [Alfarra \(2004\)](#) entre les spectres de masse standards acquis par IE à 70eV et les spectres résultant de l'analyse HR-ToF-AMS s'expliquent par l'énergie interne supplémentaire acquise pendant le processus de vaporisation de l'aérosol et/ou par la décomposition thermique de certains composés, au moment de la vaporisation des particules à 600°C pour l'analyse HR-ToF-AMS ([Alfarra, 2004](#) ; [Dzepina et al., 2007](#) ; [Canagaratna et al., 2007](#)).

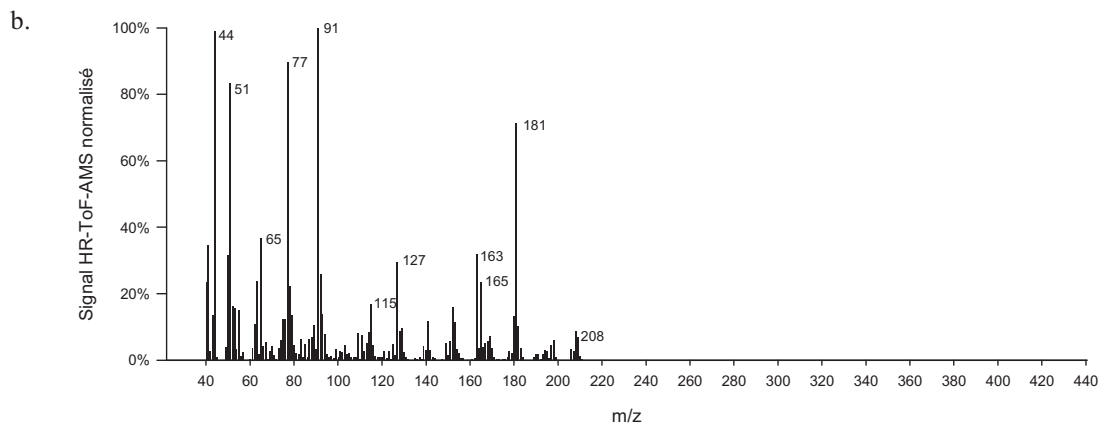
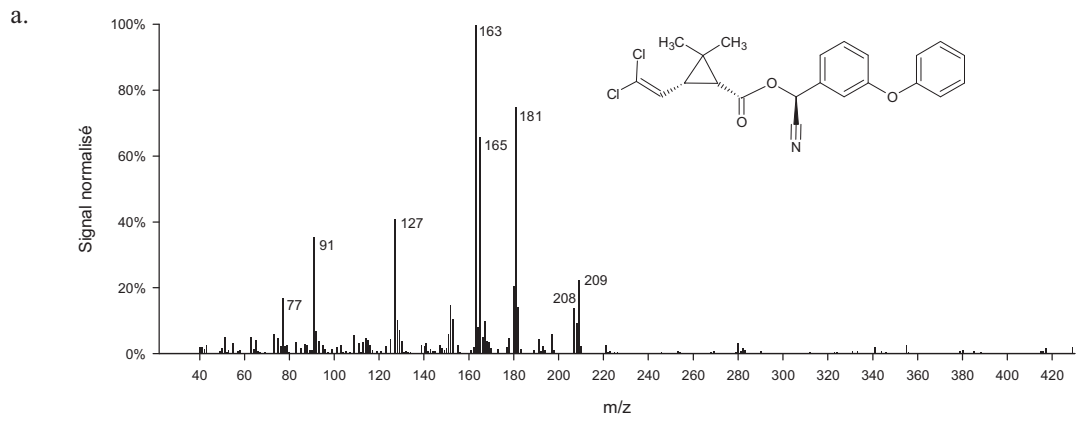
Ainsi, pour déterminer expérimentalement les spectres de masse HR-ToF-AMS de chaque pesticide étudié, un aérosol de pyréthriinoïdes purs est généré en laboratoire par nébulisation et mesuré par l'HR-ToF-AMS. Un nébuliseur (TSI Model 3079 Atomizer Aerosol Generator) permettant de produire des particules de l'ordre du sub-micromètre à des concentrations variables et à des débits allant de 1,0 à 4,2 L.min⁻¹, est utilisé pour générer un aérosol polydispersé par atomisation d'une solution de pesticide. Les pyréthriinoïdes étant très peu solubles dans l'eau, la génération de chaque molécule étudiée (perméthrine, cyperméthrine, tétraméthrine et PBO) est réalisée à partir de solutions à 0,1 M dans le méthanol. L'aérosol produit par le nébuliseur est ensuite désolvaté par diffusion sur un lit de SilicaGel (TSI Model 3062 diffusion dryer) et une membrane Nafion. Les traces de méthanol restant éventuellement en phase gazeuse sont éliminées en entrée de l'HR-ToF-AMS au niveau de la chambre à vide située en aval du système de lentilles aérodynamiques. La détection des aérosols ainsi générés est ensuite réalisée à l'aide de l'HR-ToF-AMS et le spectre de masse de chacune de ces molécules est obtenu. Les fragments caractéristiques ainsi que leurs intensités relatives peuvent alors être déterminées avec précision.

Une comparaison entre les spectres de masse obtenus par l'HR-ToF-AMS et ceux obtenus par IE à 70eV (analyse sur GC-MS et GC-MS/MS, Thermo Scientific PolarisQ Ion Trap GC/MSn et Thermo Scientific TSQ Quantum XSL, respectivement) est réalisée pour les composés étudiés (Figure 25). Cette comparaison montre que les fragments sont identiques pour les deux méthodes. En revanche, les intensités relatives relevées lors de l'analyse avec l'HR-ToF-AMS sont plus élevées pour les petits fragments (< m/z 60) et tendent à être plus faibles – voire inexistantes, pour les gros fragments. Cette observation montre par conséquent une bonne adéquation avec le travail de thèse d'Alfarra (2004).

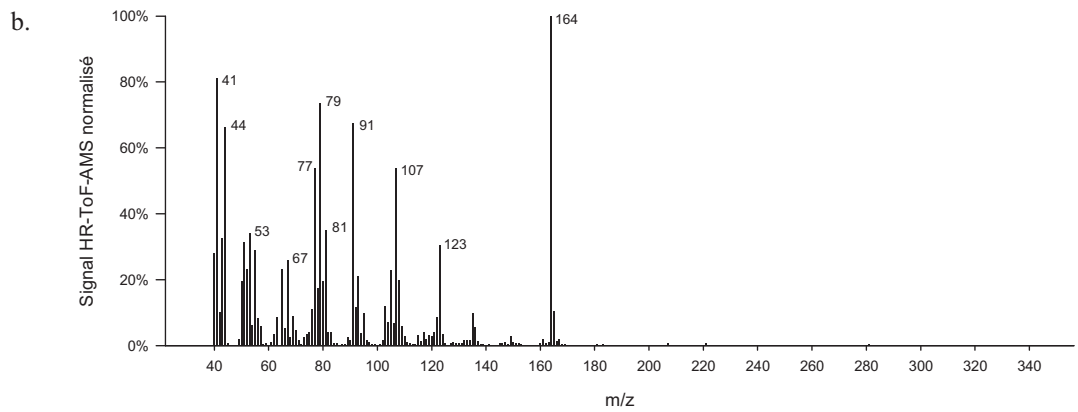
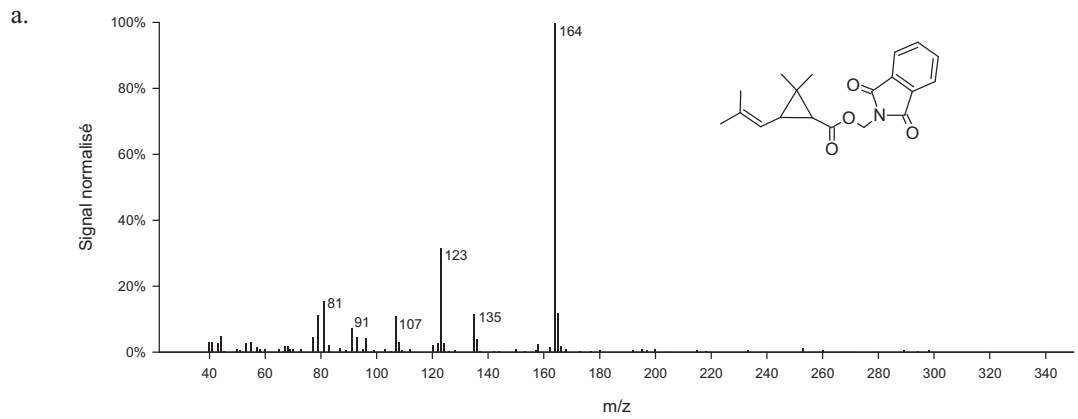
Perméthrine



Cyperméthrine



Tétraméthrine



Pipéronyl butoxyde

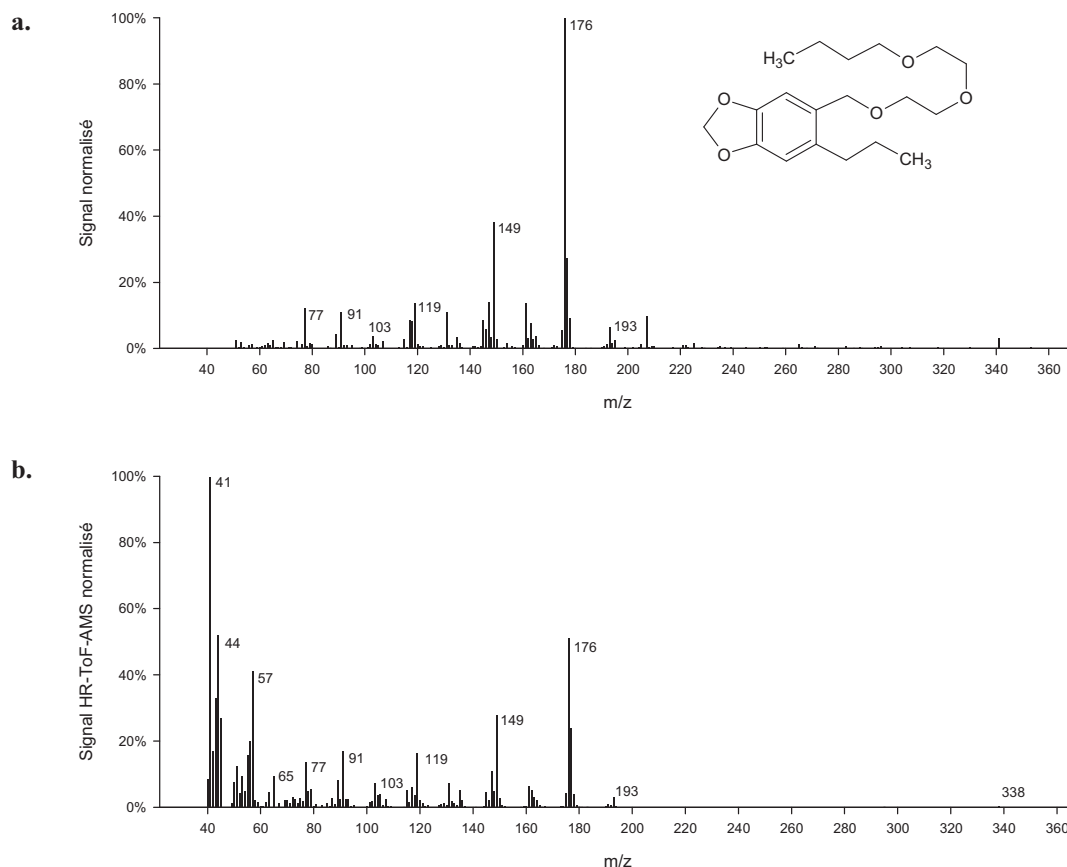


Figure 25 : Comparaison des spectres de masse obtenus par ionisation par impact électronique (IE) 70eV (a.) et obtenus lors de l'analyse par l'HR-ToF-AMS (b.) pour la perméthrine, la cyperméthrine, la tétraméthrine et le PBO

C.4. Nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS

C.4.1. Quantification des pesticides seuls

C.4.1.1. Principe général

Les spectres de masse obtenus par l'HR-ToF-AMS représentent une combinaison linéaire des spectres des différentes espèces présentes, pondérés par leurs concentrations respectives et leurs efficacités de détection (Jimenez *et al.*, 2003). Le traitement par défaut des données HR-ToF-AMS consiste par conséquent à déterminer la contribution des différentes composantes de l'aérosol (nitrate, sulfate, ammonium, fraction organique) en déconvoluant le spectre de masse « total », générant ainsi les spectres de masse « partiels » des espèces d'intérêt à partir des tables de fragmentation. Les tables de fragmentation sont une matrice où l'intensité relative de chaque fragment spécifique des espèces considérées est allouée au m/z correspondant, permettant ainsi de comptabiliser leur contribution. Ces tables sont construites à partir de l'étude de la fragmentation des espèces inorganiques, générées en laboratoire. La contribution des

espèces organiques est alors déterminée en supposant que le signal résiduel non alloué aux espèces inorganiques fait partie de la fraction organique. Les tables de fragmentation permettent donc d'extraire du spectre de masse « total » la contribution de chaque fraction, en la pondérant de sa concentration (Allan *et al.*, 2004). Le traitement par défaut des mesures HR-ToF-AMS ne permet donc pas de séparer la contribution des pesticides étudiés des contributions des autres espèces organiques.

Par conséquent, le principe général de la nouvelle stratégie de traitement des données est d'introduire de nouvelles tables de fragmentation, construites à partir des fragments spécifiques des pyréthriinoïdes étudiés et venant compléter les tables de fragmentation déjà existantes, en se basant sur l'étude des modes de fragmentation des pesticides purs. En pratique, pour déterminer la contribution des pesticides seuls, indépendamment les uns des autres à partir d'une mesure HR-ToF-AMS, la procédure consistera à extraire mathématiquement chaque spectre de masse « partiel », spécifique à la molécule pyréthriinoïde d'intérêt, du spectre de masse « total », correspondant à l'empreinte de la matrice atmosphérique intérieure. Les nouvelles règles de fragmentation sont mises en application dans le logiciel de traitement des données HR-ToF-AMS (Squirrel 1.42) en s'appuyant sur l'approche développée par Allan *et al.* (2004).

C.4.1.2. Etat de l'art – Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Il n'existe à ce jour qu'une seule procédure permettant d'extraire la contribution d'une classe de composés organiques de la fraction organique totale. A partir de l'étude précise des modes de fragmentation, Dzepina *et al.* (2007) a ainsi introduit une méthode de déconvolution des spectres de masse AMS pour quantifier les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) indépendamment de la fraction organique. Dans un premier temps, les travaux préparatoires ont consisté à observer les modes de fragmentation des HAP d'une part, et les modes de fragmentation des autres espèces organiques présentes dans le bruit de fond en zone urbaine d'autre part, où ces mêmes HAP sont susceptibles d'être mesurés. Les auteurs ont constaté que les molécules HAP, très stables, fragmentaient peu et que la plupart d'entre elles avait un pic de base au-delà de m/z 200 en analyse AMS. Par ailleurs, l'étude du bruit de fond présent en zone urbaine a montré que la fragmentation des composés organiques non HAP présents dans l'atmosphère au-delà de m/z 200 était très prédictible. L'étude de la fragmentation de ces espèces a ainsi montré que l'intensité des ions correspondant aux composés organiques non HAP diminuait linéairement à mesure que m/z augmentait. Deux tendances ont d'ailleurs été observées en parallèle, pour les m/z pairs et les m/z impairs.

Procédure de soustraction des interférences provenant des espèces organiques non HAP. A partir de ces schémas d'intensité prédictibles, une estimation de l'intensité des pics des espèces organiques pour les rapports m/z des ions moléculaires des HAP et de

leurs principaux fragments a donc été réalisée. Cette procédure, reposant sur l'intensité des pics adjacents, consiste à réaliser la moyenne pondérée du signal des quatre pics voisins (2 au dessus et 2 en dessous des pics correspondant à une molécule HAP ou à l'un de ses fragments), auxquels les HAP sont connus pour ne pas fragmenter. Les rapports m/z pairs et impairs sont traités indépendamment. L'intensité allouée à la fraction HAP (ions moléculaires et fragments) est ensuite considérée comme étant la différence entre l'intensité du signal total mesuré (spectre de masse total) et l'intensité du signal estimé des espèces organiques (spectre de la fraction organique). Seuls les fragments de rapport m/z supérieurs à 200 amu sont considérés dans cette approche, car pour des rapports m/z inférieurs à 200 amu, l'intensité du signal de la fraction organique est significativement plus importante et moins prévisible, ce qui introduirait donc une incertitude trop importante.

Introduction d'un facteur correctif. Etant donné que la concentration en masse d'une espèce est proportionnelle à la somme des intensités de tous ses ions fragments (Jimenez *et al.*, 2003), il est nécessaire d'apporter un facteur correctif à l'intensité du signal mesuré au dessus de 200 amu pour prendre en compte les fragments de m/z plus faibles et ainsi réaliser une quantification adéquate. Ce facteur correctif, appelé facteur de fragmentation (FF), correspond au rapport de la somme de l'intensité des signaux de tous les m/z caractéristiques d'un HAP pur et de la somme de l'intensité des signaux du massif de pics adjacents au pic moléculaire, inclus dans les tables de fragmentation. Une correction de l'efficacité relative d'ionisation (RIE) est également apportée aux données brutes.

Evaluation de l'incertitude. L'incertitude due à la procédure de soustraction des interférences des espèces organiques non HAP est de l'ordre de $\pm 27\%$. Les incertitudes sur les valeurs du FF et de la RIE sont respectivement de $\pm 10\%$ et $\pm 19\%$. Enfin, l'efficacité de collection des particules a une incertitude de $+10\%$ / -30% . L'incertitude totale en effectuant une somme quadratique de ces sources d'incertitude possède donc les limites suivantes : $+35\%$ et -38% .

C.4.1.3. Stratégie générale de quantification des pesticides seuls

La stratégie mise en place pour les HAP, qui repose sur deux observations essentielles (mode de fragmentation très caractéristique des HAP autour du pic moléculaire de m/z élevé d'une part et comportement monotone décroissant des intensités des autres espèces organiques à ces m/z d'autre part), n'est pas directement applicable au cas des pyréthriinoïdes. Ces molécules, beaucoup moins stables, subissent en effet une fragmentation plus importante. Par ailleurs, les observations réalisées sur le comportement des espèces organiques en bruit de fond urbain par Dzepina *et al.* (2007) ne peuvent pas s'appliquer aux atmosphères intérieures pour lesquelles les polluants

sont spécifiques et très variables. En s'appuyant et en adaptant la procédure mise en place par [Dzepina et al. \(2007\)](#) pour l'étude des HAP, une stratégie de quantification des pyréthriinoïdes étudiés est par conséquent proposée.

La particularité des pesticides étudiés, qui permet de faire des hypothèses pour quantifier ces composés indépendamment des autres espèces organiques, réside dans le fait que ces molécules ont des masses nominales élevées. Par conséquent, ces composés sont susceptibles de produire des fragments de m/z élevés, très caractéristiques, et qui sont donc peu prédisposés à interférer avec d'autres molécules lors d'une application d'un produit commercial complexe. En effet, étant donné que la résolution en masse de l'HR-ToF-AMS est de 1 amu pour la quantification des espèces, les ions produits par des espèces organiques diverses présentes dans la matrice atmosphérique peuvent interférer aux mêmes rapports m/z que les ions produits par les pesticides et conduire par conséquent à une surestimation artificielle de la contribution des pesticides. La stratégie consistera donc à vérifier s'il existe des interférences aux rapports m/z concernés afin de soustraire la contribution de ces espèces organiques le cas échéant.

En pratique, la procédure de modification des tables de fragmentation consiste à considérer un ion de référence, dont l'intensité est entièrement allouée au pesticide. La contribution des autres composantes devient alors nulle pour cet ion précis. Le choix de l'ion de référence est donc crucial pour éviter des interférences possibles avec d'autres composés.

Le spectre de masse du pesticide pur généré par nébulisation d'une solution de pyréthriinoïde est ensuite normalisé par rapport à l'intensité de ce pic de référence. Les intensités des autres pics caractéristiques du pesticide sont ensuite exprimées par rapport au pic de référence. Afin de prendre en compte les éventuelles variations de la fragmentation, une moyenne des spectres obtenus est réalisée à partir d'une dizaine de mesures. La contribution du blanc, correspondant à la génération de méthanol seul, est retranchée des spectres des pesticides purs et deux conditions sont ensuite appliquées afin de sélectionner les fragments pris en compte dans les tables de fragmentation :

- Seuls les fragments dont l'intensité du signal est supérieure à 15 % de celle de l'ion de référence sont pris en considération. La contribution des fragments d'intensité inférieure à 15 % du pic de référence est prise en compte ultérieurement par l'introduction du facteur correctif FF.
- L'incertitude sur la valeur moyenne de l'intensité du pic ne doit pas excéder 20 %. Cela correspond à l'écart-type sur la moyenne des spectres.

C.4.2. Modification des tables de fragmentation

C.4.2.1. Choix de l'ion de référence, enjeux

La principale réserve concernant la validité de cette nouvelle stratégie de traitement des données concerne le choix des ions de référence. En effet, l'hypothèse initiale sur laquelle est basée cette stratégie suppose que l'ion de référence n'interfère avec aucune autre espèce. Si des composés, présents initialement dans la matrice atmosphérique ou dans le spray épandu, étaient détectés au même m/z qu'un ion de référence utilisé comme traceur d'une espèce pyréthriinoïde, l'intensité de cet ion serait biaisée et conduirait à une surestimation de la concentration du pesticide concerné.

A partir de l'étude des caractéristiques des spectres de masse des espèces pures, les ions de référence sont sélectionnés (Tableau 13) avec un rapport m/z assez élevé pour minimiser le risque d'interférence avec d'autres espèces organiques et une intensité relative suffisante pour réduire l'incertitude des rapports d'intensité. Si des interférences avec les espèces initialement présentes dans la pièce sont peu probables aux m/z considérés, celles-ci seront de toute façon corrigées le cas échéant par la soustraction du blanc mesuré avant la pulvérisation des sprays. En revanche, il est nécessaire de valider le choix de ces ions de référence à partir de l'étude des adjuvants de formulation présents dans les sprays commerciaux étudiés.

Tableau 13 : *Choix des ions de référence pour les différentes molécules étudiées*

	Ion de référence
Perméthrine	m/z 183
Cyperméthrine	m/z 181
Tétraméthrine	m/z 164
PBO	m/z 176

C.4.2.2. Validité de l'ion de référence

Une analyse séparative de la composition des sprays commerciaux par GC-MS/MS est réalisée (cf. B.3.1.2) pour déterminer si des ions caractéristiques des additifs de formulation présents sont susceptibles d'interférer avec les ions de référence utilisés comme base des nouvelles tables de fragmentation. Cette nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS n'a donc pas de caractère universel, mais dépend de la composition des formulations commerciales étudiées.

Afin que les fragmentations obtenues pendant l'analyse en GC-MS/MS et par l'HR-ToF-AMS soient les plus proches possible, une ionisation par impact électronique à 70eV a été utilisée pour l'analyse en GC-MS/MS. Même si la fragmentation des molécules peut être légèrement différente entre ces deux techniques, notamment en termes d'intensité (cf. C.3.2), les ions produits par les additifs lors de l'analyse par GC-

MS/MS devraient en effet être les mêmes que ceux produits lors de l'analyse en ligne par l'HR-ToF-AMS. En d'autres termes, les spectres de masse obtenus après ionisation par impact électronique et les spectres de masse HR-ToF-AMS sont supposés être similaires du point de vue des ions présents, mais pas nécessairement de leur intensité.

Les ions de référence des différentes molécules étudiées (Tableau 8) sont extraits des chromatogrammes en TIC des trois formulations commerciales étudiées (Annexe 2).

Spray Cobra. L'ion m/z 181 (ion de référence de la cyperméthrine) est extrait du chromatogramme correspondant à l'analyse de la solution recueillie par la pulvérisation du spray Cobra. Un massif de quatre pics (aux temps de rétention (t_R) de 28,20 min ; 28,40 min ; 28,54 min et 28,61 min) confirme la présence de la cyperméthrine. Un autre pic, à $t_R = 12,60$ min est également présent et correspond d'après la base de données NIST à un artefact de dégradation de la molécule de cyperméthrine dans l'injecteur. De petites perturbations sont également à noter autour de $t_R = 5,50$ min, d'intensité négligeable par rapport aux pics de la cyperméthrine (près d'un facteur 20 entre l'aire des pics de cyperméthrine et l'aire du massif d'interférents). Par ailleurs, étant donné les temps de rétention de ces interférents, il est probable qu'ils fassent plutôt partie de la phase gazeuse que de la phase particulaire, du fait de leur volatilité beaucoup plus importante. Il est par conséquent probable que ces espèces ne seront pas détectées par l'HR-ToF-AMS.

Spray Casino. Les ions m/z 164 et 181 (ions de référence de la tétraméthrine et de la cyperméthrine) sont extraits du chromatogramme correspondant à l'analyse de la solution recueillie par la pulvérisation du spray Casino. L'extraction de l'ion m/z 164 met en évidence deux pics bien définis, à $t_R = 23,00$ min et 23,27 min, correspondant à la tétraméthrine. Aucune interférence n'est par ailleurs à prévoir. En ce qui concerne l'ion m/z 181, celui-ci révèle, à l'instar du chromatogramme du spray Cobra, un massif de quatre pics correspondant à la molécule de cyperméthrine, aux mêmes temps de rétention que précédemment. Le pic correspondant à l'artefact de la molécule de cyperméthrine est également présent à $t_R = 12,60$ min. Enfin, un massif de pics, d'intensité moindre comparé à l'intensité des pics de cyperméthrine est présent autour de $t_R = 9$ min. De même que pour le spray Cobra, ces interférents sont probablement peu problématiques pour la nouvelle stratégie de traitement des données du fait de leur volatilité a priori assez importante.

Spray Caussade. Les ions m/z 164, 176 et 183 (ions de référence de la tétraméthrine, du PBO et de la perméthrine) sont extraits du chromatogramme correspondant à l'analyse de la solution recueillie par la pulvérisation du spray Caussade. L'extraction de ces 3 ions de référence mettent uniquement en évidence des pics à $t_R = 26,49$ min et 26,75 min pour la perméthrine, $t_R = 23,04$ min et 23,32 min pour la tétraméthrine et $t_R = 22,27$ min pour le PBO. Aucun interférent pour les ions de référence de ces substances actives n'est donc à noter pour le spray Caussade.

L'étude des chromatogrammes correspondant à l'analyse des sprays commerciaux montre par conséquent que le choix des ions de référence pour représenter les pyréthriinoïdes étudiés dans les nouvelles tables de fragmentation est tout à fait approprié, rendant la surestimation des concentrations en pyréthriinoïde peu probable.

C.4.2.3. Nouvelles tables de fragmentation

En pratique, l'introduction de cette nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS consiste à ajouter aux tables de fragmentation déjà existantes de nouvelles colonnes correspondant aux pyréthriinoïdes étudiés. Les intensités des ions caractéristiques sont alors allouées aux espèces concernées, selon la procédure décrite dans l'encadré ci-dessous. Les colonnes ajoutées aux tables de fragmentation sont présentées dans le Tableau 14 pour la perméthrine, le Tableau 15 pour la cyperméthrine, le Tableau 16 pour la tétraméthrine et le Tableau 17 pour le PBO.

Exemple de la tétraméthrine

L'ion de référence choisi pour la tétraméthrine est l'ion m/z 164 (Tableau 16). Cet ion étant de rapport m/z élevé, il est peu susceptible d'interférer avec d'autres espèces. De plus, l'analyse séparative des formulations commerciales incluant la tétraméthrine a montré qu'aucun additif n'interférait à m/z 164. Le spectre de masse de la tétraméthrine pure obtenu avec l'HR-ToF-AMS est donc normalisé par rapport à l'intensité de l'ion m/z 164.

Dans les tables de fragmentation présentes dans le logiciel Squirrel 1.42, une colonne correspondant à la tétraméthrine est ajoutée. La totalité de l'intensité de l'ion m/z 164 est allouée à la tétraméthrine, ce qui conduit à l'effacer parallèlement de la colonne « organics ». L'attribution de la totalité de l'intensité du m/z 164 à l'espèce « tétraméthrine » s'effectue en notant « 164 » dans la case correspondante.

Les autres ions caractéristiques du pesticide sont ensuite renseignés ; leur intensité est exprimée par rapport à celle de l'ion de référence m/z 164. Ainsi, par exemple, l'intensité de l'ion m/z 123, qui est égale à 30 % de celle de l'ion m/z 164 est allouée de la façon suivante :

0.30*frag_tetra[164] (dans la colonne «tétraméthrine»)

A l'instar de la méthode proposée par [Dzepina et al. \(2007\)](#) et dans le but de réaliser une quantification la plus exhaustive et complète possible, un facteur correctif de fragmentation (FF) est calculé pour chaque espèce afin de prendre en compte les fragments de trop faible intensité non inclus dans les tables de fragmentation. Ce facteur de fragmentation correspond au rapport entre la somme des signaux pris en compte dans les tables de fragmentation et la somme des signaux de tous les m/z caractéristiques du pesticide pur.

Tableau 14 : Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce perméthrine – facteur de fragmentation

m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine	m/z	Perméthrine
1		32		63	0.15*frag_perm[183]	94		125		156			Perméthrine
2		33		64		95		126		157			
3		34		65	0.23*frag_perm[183]	96		127	0.17*frag_perm[183]	158			
4		35		66		97		128		159			
5		36	0.30*frag_perm[183]	67		98		129		160			
6		37		68		99		130		161			
7		38	0.18*frag_perm[183]	69		100		131		162			
8		39		70		101		132		163	0.14*frag_perm[183]		
9		40		71		102		133		164			
10		41		72		103		134		165	0.18*frag_perm[183]		
11		42		73		104		135		166			
12		43		74		105		136		167			
13		44		75		106		137		168			
14		45		76		107		138		169			
15		46		77	0.49*frag_perm[183]	108		139		170			
16		47		78	0.17*frag_perm[183]	109		140		171			
17		48		79		110		141		172			
18		49		80		111		142		173			
19		50	0.16*frag_perm[183]	81		112		143		174			
20		51	0.44*frag_perm[183]	82		113		144		175			
21		52		83		114		145		176			
22		53		84		115		146		177			
23		54		85		116		147		178			
24		55		86		117		148		179			
25		56		87		118		149		180			
26		57		88		119		150		181			
27		58		89	0.27*frag_perm[183]	120		151		182			
28		59		90	0.16*frag_perm[183]	121		152		183	183		
29		60		91	0.57*frag_perm[183]	122		153		184	0.16*frag_perm[183]		
30		61		92		123		154		FF	1,43		
31		62		93		124		155					

Tableau 15: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce cyperméthrine – facteur de fragmentation

m/z	Cyperméthrine	m/z	Cyperméthrine	m/z	Cyperméthrine	m/z	Cyperméthrine	m/z	Cyperméthrine	m/z	Cyperméthrine
1		32		63	0.33*frag_cyper[181]	94		125		156	
2		33		64		95		126		157	
3		34		65	0.51*frag_cyper[181]	96		127	0.41*frag_cyper[181]	158	
4		35		66		97		128		159	
5		36	0.81*frag_cyper[181]	67		98		129		160	
6		37	0.19*frag_cyper[181]	68		99		130		161	
7		38	0.48*frag_cyper[181]	69		100		131		162	
8		39	1.1*frag_cyper[181]	70		101		132		163	0.45*frag_cyper[181]
9		40		71		102		133		164	
10		41	0.49*frag_cyper[181]	72		103		134		165	0.33*frag_cyper[181]
11		42		73		104		135		166	
12	0.21*frag_cyper[181]	43		74		105		136		167	
13		44		75	0.17*frag_cyper[181]	106		137		168	
14		45		76	0.18*frag_cyper[181]	107		138		169	
15		46		77	1.26*frag_cyper[181]	108		139		170	
16		47		78	0.31*frag_cyper[181]	109		140		171	
17		48		79	0.19*frag_cyper[181]	110		141	0.17*frag_cyper[181]	172	
18		49		80		111		142		173	
19		50	0.44*frag_cyper[181]	81		112		143		174	
20		51	1.17*frag_cyper[181]	82		113		144		175	
21		52	0.23*frag_cyper[181]	83		114		145		176	
22		53	0.22*frag_cyper[181]	84		115	0.23*frag_cyper[181]	146		177	
23		54		85		116		147		178	
24		55		86		117		148		179	
25		56		87		118		149		180	0.19*frag_cyper[181]
26	0.38*frag_cyper[181]	57		88		119		150		181	181
27	0.80*frag_cyper[181]	58		89		120		151		182	0.14*frag_cyper[181]
28		59		90		121		152	0.22*frag_cyper[181]	183	
29		60		91	1.4*frag_cyper[181]	122		153	0.16*frag_cyper[181]	184	
30		61		92	0.36*frag_cyper[181]	123		154		FF	1,3
31		62	0.15*frag_cyper[181]	93	0.19*frag_cyper[181]	124		155			

Tableau 16: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce tétraméthrine – facteur de fragmentation

m/z	Tétraméthrine	m/z	Tétraméthrine	m/z	Tétraméthrine	m/z	Tétraméthrine	m/z	Tétraméthrine
1		32		63		94		125	
2		33		64		95		126	
3		34		65	0.23*frag_tetra[164]	96		127	
4		35		66		97		128	
5		36		67	0.26*frag_tetra[164]	98		129	
6		37		68		99		130	
7		38		69		100		131	
8		39	0.74*frag_tetra[164]	70		101		132	
9		40		71		102		133	
10		41	0.81*frag_tetra[164]	72		103		134	
11		42		73		104		135	
12		43	0.33*frag_tetra[164]	74		105	0.23*frag_tetra[164]	136	
13		44	0.66*frag_tetra[164]	75		106		137	
14		45		76		107	0.54*frag_tetra[164]	138	
15		46		77	0.54*frag_tetra[164]	108	0.2*frag_tetra[164]	139	
16		47		78	0.17*frag_tetra[164]	109		140	
17		48		79	0.74*frag_tetra[164]	110		141	
18		49		80	0.19*frag_tetra[164]	111		142	
19		50	0.20*frag_tetra[164]	81	0.35*frag_tetra[164]	112		143	
20		51	0.31*frag_tetra[164]	82		113		144	
21		52	0.23*frag_tetra[164]	83		114		145	
22		53	0.34*frag_tetra[164]	84		115		146	
23		54		85		116		147	
24		55		86		117		148	
25		56		87		118		149	
26	0.16*frag_tetra[164]	57		88		119		150	
27	0.58*frag_tetra[164]	58		89		120		151	
28		59		90		121		152	
29		60		91	0.67*frag_tetra[164]	122		153	
30		61		92		123	0.3*frag_tetra[164]	154	
31		62		93	0.21*frag_tetra[164]	124		155	
									FF
									1,2,3

Tableau 17: Ions ajoutés dans la table de fragmentation pour la création de l'espèce PBO – facteur de fragmentation

m/z	PBO	m/z	PBO	m/z	PBO	m/z	PBO	m/z	PBO	m/z	PBO
1		32		63		94		125		156	
2		33		64		95		126		157	
3		34		65	0.18*frag_PBO[176]	96		127		158	
4		35		66		97		128		159	
5		36		67		98		129		160	
6		37		68		99		130		161	
7		38		69		100		131	0.14*frag_PBO[176]	162	
8		39	0.95*frag_PBO[176]	70		101		132		163	
9		40		71		102		133		164	
10		41	1.96*frag_PBO[176]	72		103	0.14*frag_PBO[176]	134		165	
11		42	0.33*frag_PBO[176]	73		104		135		166	
12		43	0.65*frag_PBO[176]	74		105		136		167	
13		44		75		106		137		168	
14		45	0.53*frag_PBO[176]	76		107		138		169	
15		46		77	0.27*frag_PBO[176]	108		139		170	
16		47		78		109		140		171	
17		48		79		110		141		172	
18		49		80		111		142		173	
19		50	0.15*frag_PBO[176]	81		112		143		174	
20		51	0.24*frag_PBO[176]	82		113		144		175	
21		52		83		114		145		176	176
22		53	0.19*frag_PBO[176]	84		115		146		177	0.47*frag_PBO[176]
23		54		85		116		147	0.21*frag_PBO[176]	178	
24		55	0.31*frag_PBO[176]	86		117		148		179	
25		56	0.39*frag_PBO[176]	87		118		149	0.55*frag_PBO[176]	180	
26		57	0.81*frag_PBO[176]	88		119	0.32*frag_PBO[176]	150		181	
27		58		89	0.16*frag_PBO[176]	120		151		182	
28		59		90		121		152		183	
29		60		91	0.33*frag_PBO[176]	122		153		184	
30		61		92		123		154		FF	1,59
31		62		93		124		155			

En revanche, les ions dont l'écart-type sur la moyenne des spectres est supérieur à 20 % ne sont pas inclus dans la correction. Ces conditions strictes imposées pour sélectionner les ions caractéristiques des pesticides sont par conséquent susceptibles de conduire à une sous-estimation des concentrations évaluées à partir des tables de fragmentation, car des nombreux ions ne sont pas pris en compte du fait de l'incertitude trop importante de leur intensité. Par ailleurs, l'efficacité d'ionisation relative (RIE) utilisée pour ces tables de fragmentation est celle de la fraction organique (1,4). Cette valeur générale et moyenne déterminée par [Alfarra et al. \(2004\)](#) n'est donc pas spécifique aux pyréthriinoïdes étudiées, et est susceptible d'introduire une erreur supplémentaire. Pour pallier à ces facteurs d'incertitude, une intercomparaison des résultats HR-ToF-AMS traités avec ces nouvelles tables de fragmentation est réalisée avec une méthode classique de prélèvement *off-line* suivi d'une analyse chromatographique de type GC-MS ou GC-FID.

C.5. Intercomparaison des résultats HR-ToF-AMS avec une technique classique

C.4.1. Principe général de l'intercomparaison

La nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS développée dans les paragraphes C.3. et C.4. nécessite d'être validée pour s'assurer de sa justesse. Dans cette perspective, une comparaison des résultats HR-ToF-AMS obtenus avec ce nouveau traitement est réalisée en les confrontant aux résultats provenant d'une technique de prélèvement et d'analyse plus éprouvée. La technique « de référence » choisie consiste en un prélèvement *off-line* sur filtre, suivi d'une analyse par GC-MS ou GC-FID.

En pratique, le principe général de l'intercomparaison consiste à prélever simultanément des aérosols de pesticides purs générés par nébulisation (cf. C.3.2) avec l'HR-ToF-AMS d'une part (prélèvement et analyse *on-line*) et sur un filtre (analyse *off-line*) d'autre part. La génération est maintenue constante pendant la durée du prélèvement sur le filtre. Différentes concentrations d'aérosols sont générées pour un même pesticide afin de couvrir une gamme de concentrations atmosphériques suffisamment réalistes. Les filtres sont ensuite extraits et analysés par GC-MS ou GC-FID afin de quantifier la concentration de pesticide particulière générée dans le flux de gaz étalon (cf. B.3.2.2). En parallèle, les données acquises par l'HR-ToF-AMS pendant le prélèvement sont traitées à l'aide des nouvelles tables de fragmentation incluant les pesticides. Les concentrations ainsi obtenues par les deux techniques sont comparées pour les différents prélèvements.

C.4.2. Dispositif expérimental d'intercomparaison

Le montage expérimental d'intercomparaison (Figure 26) est constitué d'une partie dédiée à la génération d'aérosols de pesticide pur (nébulisation, assèchement, dilution), d'un volume d'homogénéisation et d'un système permettant le couplage des deux prélèvements en parallèle : le prélèvement sur filtre et l'analyse *on-line* à l'aide du HR-ToF-AMS.

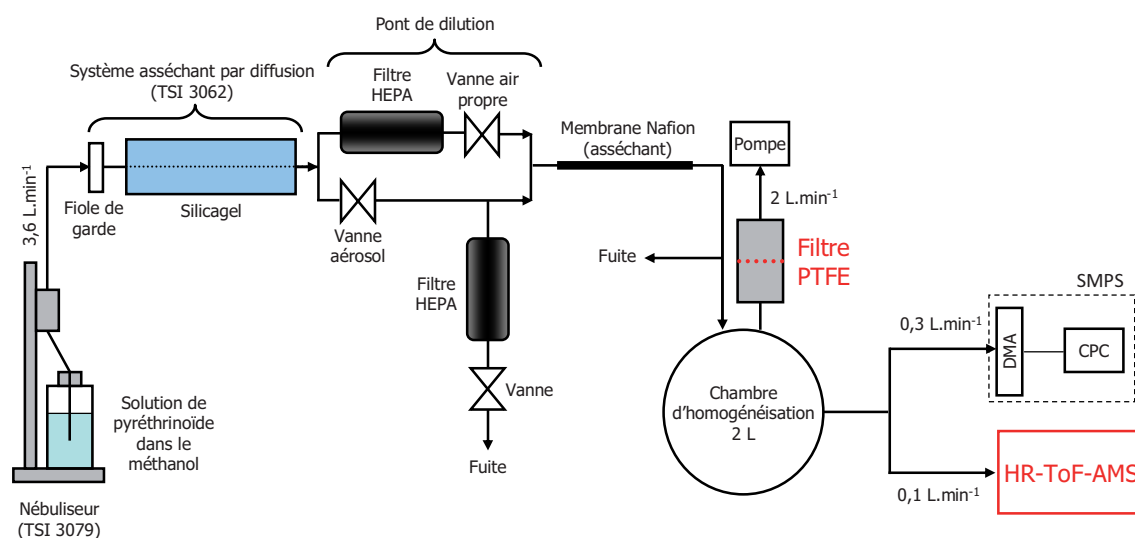


Figure 26 : Schéma du montage de génération et de prélèvement du système d'intercomparaison

En pratique, l'aérosol produit par le nébuliseur, dont le débit est maintenu constant à 3,6 L.min⁻¹, est désolvaté par diffusion sur un lit de SilicaGel (TSI Model 3062 diffusion dryer) puis par une membrane Nafion (Permapure MD-Series gas dryers) pour éliminer les dernières traces de méthanol. L'aérosol résultant de ce système de génération des particules de pesticide est polydispersé. Néanmoins, les mesures HR-ToF-AMS en mode PToF des aérosols ainsi produits montrent que le diamètre aérodynamique moyen des particules générées par le nébuliseur est stable autour de 130 nm (Figure 27). Cette gamme de taille est favorable à l'intercomparaison car elle se situe dans la gamme d'efficacité de transmission maximale des lentilles de l'HR-ToF-AMS.

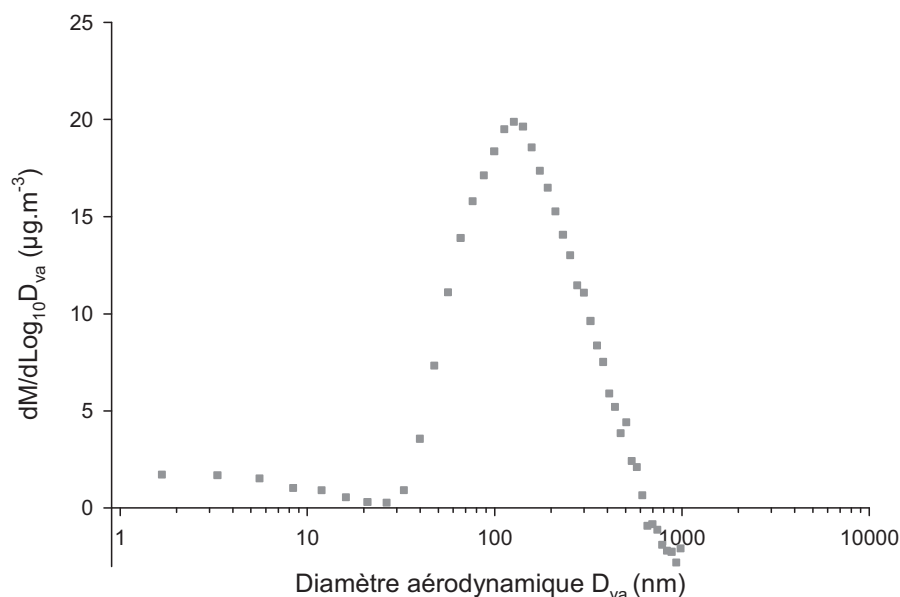


Figure 27 : *Diamètre aérodynamique des particules de la fraction organique générées par le nébuliseur*

Les variations de concentration de l'aérosol sont réalisées à l'aide des vannes du pont de dilution. Le flux chargé d'aérosols de pesticide est ensuite acheminé vers une chambre d'homogénéisation de 2 L à laquelle sont connectés l'HR-ToF-AMS, le porte-filtre équipé d'un filtre PTFE / fibre de verre (PALLFLEX, 47 mm) connecté à une pompe prélevant à $2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et le SPMS. La concentration en pesticide est maintenue constante pendant la durée du prélèvement sur le filtre (20 min). Les concentrations étudiées vont de quelques $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à quelques dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

La quasi-totalité du montage d'intercomparaison est réalisé avec des tubes en cuivre (1/4'') afin de minimiser les interactions électrostatiques avec l'aérosol. Afin de garantir une quantification par l'HR-ToF-AMS la plus précise possible, la valeur du débit de prélèvement est vérifiée régulièrement et une correction est éventuellement apportée a posteriori lors du traitement des données. En effet, la valeur du débit de prélèvement s'avère être un paramètre crucial pour la quantification. De même, un suivi précis de la valeur d'efficacité d'ionisation (IE) est réalisé quotidiennement, en effectuant quatre analyses en mode BSFP avec un aérosol monodispersé de nitrate d'ammonium ($D_{\text{mob}} = 300 \text{ nm}$) (deux avant de commencer les prélèvements et deux en fin d'expérimentation), à l'aide de la colonne DMA couplée à un compteur de particules (système SMPS) (Annexe 1). Les variations observées sur les valeurs d'IE restent faibles (moins de 1 %) mais sont néanmoins corrigées lors du traitement des données.

C.4.3. Résultats de l'intercomparaison

Dans un premier temps, les données HR-ToF-AMS de la fraction organique totale sont comparées aux mesures réalisées sur filtre, afin de déterminer si le traitement par défaut proposé par l'HR-ToF-AMS permet de réaliser une quantification convenable des composés étudiés. En effet, lors de la génération par nébulisation, les aérosols produits sont constitués uniquement de pesticides et éventuellement de solvant résiduel. L'HR-ToF-AMS ne mesure donc que le composé étudié, sans interférence, à part celle correspondant au méthanol, qui est utilisé comme solvant. La mesure de la fraction organique totale à laquelle la contribution du blanc a été retirée devrait donc correspondre à la concentration mesurée sur le filtre. Les mesures *on-line* HR-ToF-AMS de la fraction organique totale et les prélèvements *off-line* sur filtre montrent en effet une relation linéaire sur les gammes de concentration explorées (Figure 28), et ce pour tous les composés étudiés. Ces premiers résultats montrent par conséquent la capacité de l'HR-ToF-AMS à quantifier les composés étudiés. Les régressions réalisées à partir des données expérimentales montrent en effet des coefficients de corrélation supérieurs à 0,85 pour l'ensemble des composés étudiés, indiquant la pertinence de la relation linéaire entre les données mesurées par l'HR-ToF-AMS et les prélèvements réalisés sur filtre.

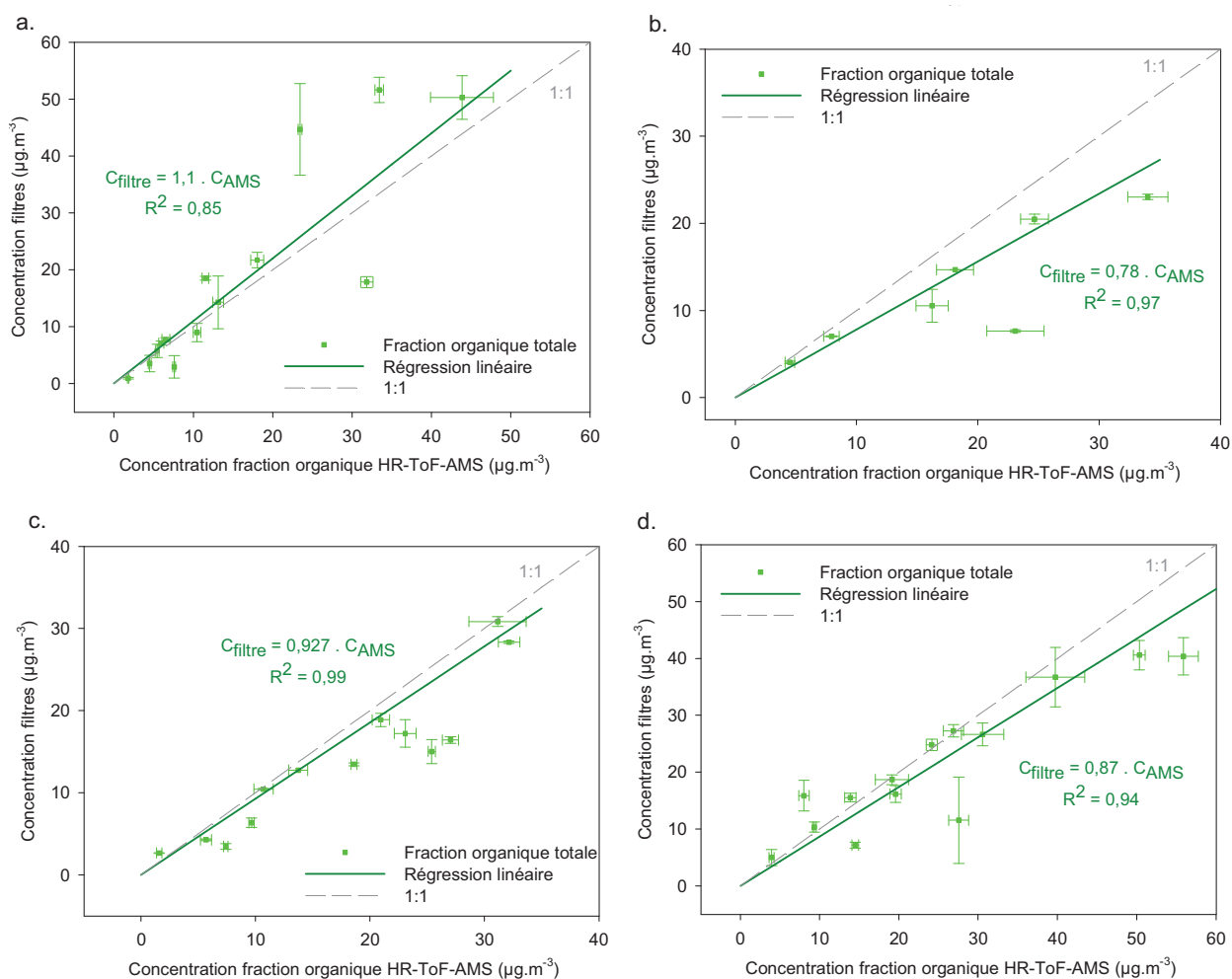


Figure 28 : *Intercomparaison entre les concentrations de la fraction organique totale mesurée par l'HR-ToF-AMS et la mesure sur filtre*
a. Perméthrine ; b. Cyperméthrine ; c. Tétraméthrine ; d. PBO

Les coefficients directeurs des régressions linéaires (Tableau 18) sont compris entre $0,78 \pm 0,05$ et $1,1 \pm 0,2$, ce qui signifie qu'il existe un biais entre les données HR-ToF-AMS de la fraction organique totale et les mesures réalisées sur filtre. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette déviation. En ce qui concerne la cyperméthrine, la tétraméthrine et le PBO, la valeur de leurs pentes de régression, légèrement inférieures de 1, révèle que l'HR-ToF-AMS a surestimé la concentration réelle, probablement en raison de la présence du solvant dans la mesure de la fraction organique totale. D'autre part, la perméthrine, dont la pente est supérieure à 1, est sous-estimée par la mesure HR-ToF-AMS de la fraction organique totale. Il est possible qu'en raison de l'utilisation d'une valeur moyenne permettant de soustraire la contribution du blanc, les données HR-ToF-AMS puissent être sous-estimées.

Si la mesure HR-ToF-AMS de la fraction organique totale montre ainsi sa capacité à estimer avec fiabilité la concentration des espèces étudiées lorsque les particules, générées en laboratoire, sont constituées d'une seule espèce, il n'est pas possible

d'utiliser ce traitement pas défaut pour l'analyse de particules complexes, notamment lors de l'application de sprays aérosols commerciaux dans une atmosphère réelle. En effet, un nombre important de composés organiques, présents initialement dans la matrice atmosphérique ou provenant des additifs épandus en même temps que les sprays, sont susceptibles d'interférer avec les espèces étudiées. La quantification de ces espèces requiert alors un traitement adapté utilisant nouvelles tables de fragmentation développées en C.4.2.3. Les résultats des prélèvements sur filtre sont comparés aux mesures HR-ToF-AMS traitées à l'aide des nouvelles tables. Leur intercomparaison (Figure 29) montre une relation à tendance linéaire pour tous les composés étudiés.

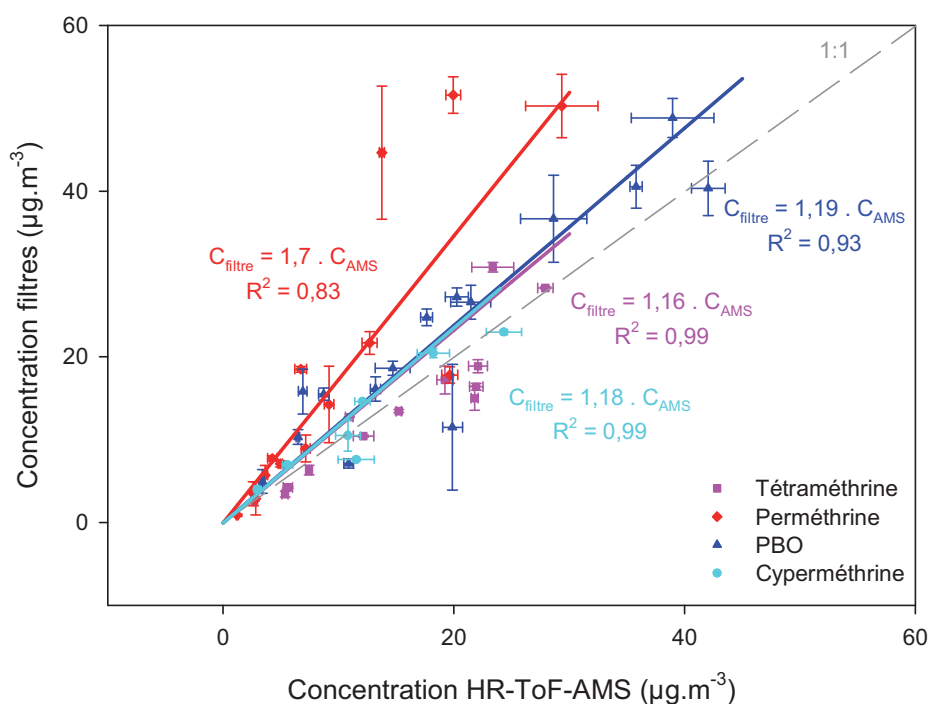


Figure 29 : Résultats de l'intercomparaison entre les mesures sur filtre et HR-ToF-AMS

Les coefficients directeurs (Tableau 18) des régressions linéaires sont compris entre $1,16 \pm 0,01$ et $1,7 \pm 0,2$, ce qui signifie que la détermination des concentrations de pesticide par l'HR-ToF-AMS à l'aide des nouvelles tables de fragmentation conduit à une sous-estimation des concentrations.

Il est probable que cette sous-estimation soit due au fait que les nouvelles tables de fragmentation ne sont pas exhaustives, c'est-à-dire que les facteurs de fragmentation FF ne prennent pas en compte tous les ions caractéristiques des composés. En effet, si l'incertitude sur les intensités de certains ions caractéristiques est trop importante, ils sont exclus dans la nouvelle table (écart-type sur les moyennes des intensités supérieur à 20 % de la valeur). L'introduction d'un facteur correctif permettra par conséquent de résoudre ce problème. Cette déviation entre les concentrations mesurées par l'HR-ToF-AMS et les concentrations mesurées sur les filtres peut également s'expliquer par la

valeur par défaut de l'efficacité d'ionisation relative de la fraction organique totale (RIE = 1,4) appliquée aux pyréthriinoïdes et au PBO. En effet, si l'efficacité d'ionisation spécifique des espèces considérées est moins importante que celle des composés organiques en général, la quantification de ces espèces spécifiques est susceptible de s'en trouver sous-évaluée. En effet, l'Equation (15), provenant des Equations (5) et (6) permet de convertir en concentration massique ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) l'intensité électrique mesurée par le multiplicateur d'électrons pour un rapport m/z spécifique (Jimenez *et al.*, 2003) :

$$C_s = \frac{M_{NO_3} \cdot 10^{12}}{RIE_s \cdot IE_{NO_3} \cdot Q \cdot N_A} \cdot I_s \quad (15)$$

Où C_s est la concentration massique de l'espèce considérée ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), M_{NO_3} est la masse molaire du nitrate d'ammonium ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), IE_{NO_3} est l'efficacité d'ionisation du nitrate d'ammonium et RIE_s est l'efficacité d'ionisation relative de l'espèce considérée, N_A est le nombre d'Avogadro (mol^{-1}), Q est le débit volumique de prélèvement de l'HR-ToF-AMS ($\text{cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$) et I_s est l'intensité électrique mesurée par le multiplicateur d'électrons pour un rapport m/z spécifique (en coups par seconde – cps ou Hz).

En pratique, Jimenez *et al.* (2003) ont montré que la valeur moyenne de RIE pour les composés oxygénés ou azotés est de l'ordre de 1,28, alors que celle-ci peut atteindre 1,96 pour les hydrocarbures. Puisque la valeur moyenne de RIE pour les organiques (1,4) est appliquée aux pyréthriinoïdes et au PBO, qui ont en réalité une valeur spécifique de RIE plus faible puisque ce sont des espèces oxygénées (1,28), alors la concentration calculée à partir de cette valeur par défaut est sous-estimée. Le traitement des données réalisé avec une valeur de RIE de 1,28 donne ainsi des coefficients correctifs de 1,6, 1,08, 1,06 et 1,09 pour la perméthrine, la cyperméthrine, la tétraméthrine et le PBO respectivement (Tableau 18).

En raison de la linéarité des relations entre les mesures HR-ToF-AMS et les mesures sur filtre sur de larges gammes de concentration et afin de corriger le biais quantitatif induit sur les concentrations de pyréthriinoïdes par l'introduction des nouvelles tables de fragmentation, les coefficients correctifs de l'intercomparaison entre mesures *on-line* et *off-line* sont utilisés comme facteurs correctifs après traitement des données selon la nouvelle stratégie (nouvelles tables de fragmentation et RIE = 1,28) (Tableau 18).

Tableau 18 : Coefficients directeurs de l'intercomparaison entre les mesures sur filtres et HR-ToF-AMS et facteurs correctifs de l'intercomparaison

	Coefficients directeurs		Facteur correctif intercomparaison
	Fraction organique total	Tables de fragmentation	
Perméthrine	1,1 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,6
Cyperméthrine	0,78 ± 0,05	1,18 ± 0,05	1,08
Tétraméthrine	0,927 ± 0,003	1,16 ± 0,01	1,06
PBO	0,87 ± 0,06	1,19 ± 0,09	1,09

Cette nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS permet donc d'isoler la contribution des aérosols de pesticides de la fraction organique totale. Une mesure quantitative est assurée par l'introduction des facteurs de fragmentation FF, permettant de prendre en compte les fragments non inclus dans les nouvelles tables de fragmentation et des facteurs correctifs issus de l'intercomparaison avec un prélèvement et une analyse *off-line*, qui permettent de corriger les biais de cette nouvelle stratégie.

Enfin, même s'il est difficile de se prononcer sur une valeur d'incertitude sur les données ainsi évaluées, il est probable qu'elle soit au moins équivalente à ce qui a été déterminé pour les HAP (Dzepina *et al.*, 2007), soit une incertitude de l'ordre de 35 à 40%.

PARTIE D

APPLICATION AUX PESTICIDES EN AIR INTERIEUR

D. Applications aux pesticides en air intérieur

D.1. Diffuseurs électriques

Plusieurs expériences d'épandage de diffuseurs électriques ont été réalisées dans la pièce expérimentale de la maison MARIA du CSTB (Figure 21), faisant intervenir différentes conditions expérimentales en termes de substance active, de formulation commerciale (recharges solides et liquides) et de taux de renouvellement d'air. Les caractéristiques des différentes applications sont rassemblées dans le paragraphe B.4.2 (Tableau 11). La mesure des composés épandus pendant et après le branchement des diffuseurs est réalisée à l'aide du HS-PTR-MS pour le suivi de la concentration des composés en phase gazeuse et du SMPS pour la mesure de la concentration en nombre et de la granulométrie de la phase particulaire en suspension. La combinaison de ces deux derniers paramètres (concentration en nombre et granulométrie) permet ensuite d'accéder à la concentration en masse des particules en suspension (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

Grâce à une résolution temporelle de mesure élevée, le suivi de l'évolution des concentrations dans le compartiment air permet de réaliser une étude précise des cinétiques d'apparition et d'élimination des composés pesticides lors de leur épandage. Celles-ci permettent d'identifier les phénomènes d'élimination prépondérants. Enfin, les mesures HS-PTR-MS en mode scan permettent d'étendre l'étude aux additifs de formulation présents dans les produits commerciaux.

La transfluthrine est présente dans deux des trois recharges commerciales étudiées, sous une formulation solide (Raid) et liquide (Baygon). L'application de ces recharges contenant cette substance pyréthriinoïde dans la pièce expérimentale a fait l'objet d'une publication dans le journal *Atmospheric Environment*, intitulée « Indoor transfluthrin concentration levels during and after the application of electric vaporizers using a proton transfer reaction-mass spectrometer » (Vesin *et al.*, 2013), présentée dans le paragraphe D.1.1.1. Les cinétiques d'apparition et de disparition de la substance active dans le compartiment air y sont étudiées pour les expériences A, B et C, dont les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 11. Pendant la phase d'émission, les profils de concentration montrent une croissance de type exponentielle négative tendant vers une valeur asymptotique de concentration, correspondant à la concentration à l'équilibre. Après l'arrêt des diffuseurs, une décroissance exponentielle des concentrations est observée, tendant a priori vers la valeur du bruit de fond initial. Des équations permettant de modéliser le comportement dynamique de la transfluthrine pendant et après la phase d'épandage ont été utilisées afin de déterminer les paramètres expérimentaux nécessaires à la caractérisation du comportement cinétique de la transfluthrine, soit les constantes cinétiques d'élimination et les taux d'émission des

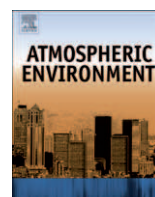
recharges. Enfin, une évaluation des phénomènes d'élimination est réalisée à l'aide d'un bilan de matière, effectué à partir de la masse de produit commercial épandu déterminée par pesée et de l'intégration des concentrations mesurées en phase gazeuse à l'aide du HS-PTR-MS.

L'expérience D (Tableau 11), impliquant une recharge liquide de pralléthrine a également été réalisée dans des conditions expérimentales similaires aux expériences précédentes. Toutefois, par souci de cohérence, ce travail n'a pas été inclus dans la publication précédemment citée, et ce pour plusieurs raisons. D'une part, le choix a été fait d'axer la publication Vesin *et al.* (2013) sur la mesure d'une seule substance active (i.e. la transfluthrine) dans différentes conditions d'application (formulation commerciale et taux de renouvellement d'air). D'autre part, l'expérience D n'a pas été dupliquée et le suivi des concentrations en phase gazeuse a été réalisé en mode scan, soit avec une résolution temporelle de mesure plus faible qu'en mode MID, ce qui limite l'interprétation des résultats. Le suivi des concentrations pendant l'application de cette recharge est néanmoins discuté dans le paragraphe D.1.1.2. du présent chapitre.

Les mesures de la phase gazeuse à l'aide du HS-PTR-MS en mode scan permettent par ailleurs de réaliser une étude comparative entre les recharges liquide et solide en ce qui concerne la présence d'additifs de formulation ainsi que leur comportement temporel pendant et après l'épandage (cf. D.1.1.3).

D.1.1. Profils temporels d'évolution de la substance active

D.1.1.1. Indoor transfluthrin concentration levels during and after the application of electric vaporizers using a proton transfer reaction-mass spectrometer (Vesin et al., 2013)



Indoor transfluthrin concentration levels during and after the application of electric vaporizers using a Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer

Aude Vesin, Etienne Quivet*, Brice Temime-Roussel, Henri Wortham

Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 13331 Marseille, France

HIGHLIGHTS

- ▶ Monitoring of household pesticides concentration profiles during spreading periods.
- ▶ Ventilation is found to be a major net elimination process.
- ▶ Adsorption on room surfaces is a significant but reversible loss mechanism.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 June 2012

Received in revised form

10 October 2012

Accepted 12 October 2012

Keywords:

Pyrethroid pesticide

Kinetic behaviour

Indoor

HS-PTR-MS

ABSTRACT

Field measurements involving two different electric vaporizers emitting transfluthrin in a full-scale experimental room are realized under controlled air exchange rate conditions. Due to the high temporal variability of indoor air concentrations during household pesticide application, a High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (HS-PTR-MS) providing high-time resolved measurements is used, in order to accurately follow the concentration profiles during and immediately after the spreading periods. Thanks to its high measurement frequency (>1 measurement per min), this analytical device provides key parameters such as peak concentrations and kinetic characteristics. Ventilation is found to be a minor but non-negligible loss mechanism, crucial to maintain an acceptable air quality since it definitively withdraws transfluthrin from the room volume. Adsorption on indoor surfaces also appears to be a significant elimination process of transfluthrin from the gaseous phase, however acting as a temporary sink due to the reversible nature of this mechanism.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The evaluation of the exposure to environmentally-significant and health-relevant compounds in indoor environments becomes a growing issue of concern since people spend on average more than 80% of their time indoors (Klepeis et al., 2001). In this context, the increasing application of commercial household insecticides in indoor environments is becoming a health concern due to hazardous properties of the active substances. On-line monitoring of household insecticidal substances in the air compartment during and immediately after commercial pesticide application via electric vaporizers can provide key parameters such as peak concentration and increase/decay rates for future evaluation of the potential health impacts during pesticides spreading periods. Inhalation actually appears to be one of the primary routes for residential pesticide exposure in some studies (Hahn et al., 2010;

Whyatt et al., 2007; Bradman and Whyatt, 2005; Whitemore et al., 1994).

Synthetic pyrethroids such as transfluthrin belong to the household insecticide family most frequently applied today (Feo et al., 2010; French Authorized Biocide Database). Even if human health effects still remain unclear (Feo et al., 2010), insecticide application has been shown to cause some adverse effects, specifically impacting children and pregnant women (ATSDR, 2003). Thus, a European workshop on endocrine disruptors includes pyrethroids in a list of chemicals suspected to interfere with the hormone system (European Commission, 2004). Pyrethroid exposure has also been shown to cause neurotoxicity and developmental neurotoxicity (Shafer et al., 2005), as well as adverse effects on the immune system (Rosenberg et al., 1999). Besides, many studies underline the increased risk of cancer due to pesticide exposure (Zheng et al., 2002; Turner et al., 2010; Rudant et al., 2007; Lyons and Watterson, 2010). More specifically, some pyrethroids were classified by the US EPA as possible human carcinogens (US EPA RED Reports for Permethrin and Cypermethrin, 2006a, 2006b).

* Corresponding author. Tel.: +33 413551054; fax: +33 413651060.
E-mail address: etienne.quivet@univ-amu.fr (E. Quivet).

Up to now, the studies carried out on pesticides air concentrations in indoor environments such as Non-Occupational Pesticide Exposure Study (Whitemore et al., 1994), Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (Clayton et al., 2003), Children's Total Exposure to Persistent Pesticides and other Persistent organic Pollutants (Morgan et al., 2005), and Evaluation of the Population Exposure to Organophosphate Pesticides in the Environment (Bouvier et al., 2006), mainly provided data about background levels, outside any spreading episodes. A few studies were carried out during or just after insecticide application (Leva et al., 2009; Berger-Preiss et al., 2009; Ramesh and Vijayalakshmi, 2001), using sampling and analytical techniques that provide few and infrequent measurements.

As a result, the objective of the present study is to investigate the atmospheric temporal fate of transfluthrin, a pyrethroid insecticide, used as active substance in commercial electric vaporizers. The insecticide emissions of liquid and solid formulations were monitored during and after their application under realistic indoor conditions. The peak concentration, the emission rate, the steady-state concentration and the kinetic of elimination are determined, due to their primary importance from a toxicological point of view.

To this goal, a High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (HS-PTR-MS) is used for pesticides monitoring during insecticide application in full-scale environmental test room. Originally designed to analyse Volatile Organic Compounds (VOC) (Lindinger et al., 1998; Blake et al., 2009), this analytical instrument provides on-line and high time-resolved measurements, which makes it possible to follow pesticide concentrations during household spreading (Vesin et al., 2012), for which the emission variability is high.

2. Materials and methods

2.1. Pesticide electric vaporizers

Two different pesticide vaporizers (5 W electric heating units) which are used as electric insect killers, were considered: "Raid[®] Electric – Fly & Mosquito Protector" and "Baygon[®] Genius Protector – Electric Liquid". Transfluthrin (CAS# 118712-89-3) is used as active substance in both commercial refills. The active substance content (% w/w) and formulation are detailed in Table 1.

2.2. Room description and field conditions

Experiments were carried out under air exchange rate (AER) controlled conditions in a full-scale experimental room, located in the "Mechanised house for Advanced Research on Indoor Air" (MARIA) experimental house, at the Scientific and Technical Centre of Building (CSTB) in Marne-la-Vallée, France. Further details about the MARIA experimental house can be found in Ribéron and O'Kelly (2002). The volume of the room is 32.3 m³ (5.15 × 2.53 × 2.50 m high) in which there is no furniture, except for the supports for the electric vaporizers. Ceiling is concrete painted and walls are covered with patches of painted plaster. A scheme of the room is presented in Figure SI.1.

The measurement campaign was realised during the spring season, May–June. As a result, temperature and relative humidity,

measured continuously during the experiments, were of 26.3 (±1.2 s.d.) °C and 39.3 (±2.1 s.d.) %RH for experiment A, 23.8 (±0.5 s.d.) °C and 48.9 (±1.8 s.d.) %RH for experiment B and 25.4 (±0.7 s.d.) °C and 44.1 (±2.1 s.d.) %RH for experiment C, respectively, mainly depending on the characteristics of the incoming natural fresh air.

Natural fresh air enters through the top of the single window also providing diffuse daylight and is extracted by a mechanical extraction system located at the bottom of the door and by the pumping sampling line. The ventilation rate is controlled (Nicolas, 2006) to ensure a constant AER, ranging between 0.14 and 0.35 h⁻¹, depending on the experiment (Table 1). By comparison, residential ventilation conditions typically range from 1 to 0.5 h⁻¹ for existing and new housing, respectively (Spengler et al., 2001). Because of the energy efficiency requirements in the new housing, AER have actually been considerably lowered. However, the ASHRAE (American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers) set a minimum ventilation standard value to ensure acceptable indoor air quality (ASHRAE Standard 62.1-2010), which would be around 0.75 h⁻¹ for the present room being occupied by one person. It however appears that in many cases where mechanical ventilation systems are installed because natural ventilation is not sufficient to guarantee the standard value of the ASHRAE, these systems are not effective enough or even ineffective (Lucas et al., 2009). It is therefore possible to encounter lower AER values in poor-designed constructions. Experimental AER conditions used in the present study are therefore realistic worst-case conditions rather than typical conditions, even if such values can be found in existing dwellings (Frederiksen et al., 2011).

For the sake of enhanced monitoring sensitivity, five electric vaporizers were plugged in at a time. They were located at a distance of about 2 m from the sampling line and at a height of about 1 m above the floor level. The vaporizers were plugged in for 8 h according to typical night duration. However, for technical reasons, the electric vaporizers were plugged in early in the morning and unplugged in the afternoon. Then experiments continued to observe both increase and elimination of pesticides. The vaporizers were weighted before and after their application, in order to determine the quantity of pesticides emitted (accounting for the percentage of active ingredient provided by the manufacturer, Table 1).

The air was monitored throughout the experiments from one hour before the beginning of the spreading period (so-called "reference situation") until the concentration level becomes stable and close to the initial background level. The analytical procedure consisted in connecting a SMPS device (Scanning Mobility Particle Sizer) and a HS-PTR-MS inlet to the sampling line. The air in the sampling line was pumped at 76.5 (±1.5) L min⁻¹ to minimize its residence time (<1.5 s), while the sampling flows to the HS-PTR-MS and the SMPS were around 700 mL min⁻¹ and 300 mL min⁻¹, respectively. The concentrations corresponding to one vaporizer were calculated by dividing the measured experimental result.

Three experiments involving different conditions in terms of commercial formulations and AER conditions were carried out and replicated twice (Table 1).

Different experiments (A, B and C) were realized investigating the influence of the following experimental conditions: AER and commercial formulation.

2.3. On-line measurements of gaseous compounds

The on-line measurement of gaseous compounds was carried out using a HS-PTR-MS (Ionicon Analytik). The HS-PTR-MS technique applies chemical ionization through H₃O⁺ transfer reactions, combined with subsequent mass spectrometric ion detection.

Table 1
Characteristics of the experimental conditions and vaporizers refills.

Exp.	Active substance	Commercial formulation	Commercial brand	Content (% w/w)	AER (h ⁻¹)
A	Transfluthrin	Solid	Raid	13.4	0.35
B	Transfluthrin	Solid	Raid	13.4	0.14
C	Transfluthrin	Liquid	Baygon	0.88	0.35

A brief description of the instrument is given here and further details can be found in Lindinger et al. (1998). The HS-PTR-MS device is composed of an ion source in which H_3O^+ are produced from pure water vapour with a hollow-cathode, a drift tube where the proton transfer reactions between H_3O^+ and the molecules under study occur, and a quadrupole mass spectrometer, which differentiates the ions, according to their m/z , downstream coupled to a secondary electron multiplier detector for selective and sensitive detection.

HS-PTR-MS calibration was accurately carried out through the generation of standard gaseous flux of transfluthrin, considering the sum of the signals of the protonated molecule MH^+ (m/z 371, 373, 375) and those of the main fragments (m/z 191, 193, 195 and 163) (Vesin et al., 2012). The controlled generation of transfluthrin (99.0%, Clouzeau) was realized at constant temperature under continuous controlled nitrogen flow. A dilution system involving an additional controlled nitrogen flow is added to the generation set-up to obtain realistic atmospheric concentrations. According to this procedure, the uncertainty (variation) associated to the measurements is around 25%, which includes uncertainties of both HS-PTR-MS measurements and pesticide generation (Vesin et al., 2012).

During the room experiments, the HS-PTR-MS was operated under the experimental conditions adjusted during the calibration step. These conditions were as follows: drift tube pressure: 2.20 ± 0.02 mbar, E/N ratio: 134 Td (where E/N , expressed in Townsend, is the ratio of the electric field strength in V cm^{-1} , to the gas number density, in cm^{-3}), 4% of m/z 32 and 0.6% of m/z 30, dwell time: 1 s.

2.4. Gas-particle partitioning of the compounds and on-line aerosols measurements

Semi-Volatile Organic Compounds (SVOC) such as transfluthrin are likely to be distributed between the gaseous phase and the different surfaces present in the indoor environment (i.e. airborne particles, indoor fixed surfaces). The saturated gaseous phase concentration of transfluthrin is $62 \mu\text{g m}^{-3}$ at 25°C . Nucleation or condensation processes are therefore likely to occur only if such limits are reached.

Weschler and Nazaroff (2008) developed another approach to simulate SVOC equilibrium partitioning between air and sorptive compartments (indoor surfaces and particles). This model considers the equilibrium relationships between a pure, condensed-phase SVOC and its presence in the three other phases that are relevant in indoor environments: air, water and octanol, to simulate organic films (human skin lipids). Further details about this model and its application in the present study can be found in Supplemental information 2.

The SMPS (Grimm Technik), enabling high time-resolved monitoring of fine particles ($0.2 \text{ measurement min}^{-1}$) was connected to the sampling line in parallel of the HS-PTR-MS. In this analytical system, particles are classified in 44 particle-size channels with an Electrostatic Classifier based on the particle electrical mobility (*long-Differential Mobility Analyser* – DMA column) and their concentration is measured with a Condensation Particle Counter (CPC) for concentrations ranging from 0.001 to $10^7 \text{ part cm}^{-3}$. The SMPS system thus provides size-resolved measurements of aerosol concentrations for particles ranging from 11.1 to 1083.3 nm in diameter.

2.5. Modelling of the temporal evolution in the experimental room – dynamic mass balance

To model the active substance concentration evolution within the room, a dynamic mass balance is performed, assuming that

indoor air is well mixed. However, mixing within the room is not necessarily homogeneous and spatial variability in concentrations may occur, especially for point sources emissions (Nazaroff and Weschler, 2004). An aerodynamic characterization previously realized in the MARIA's room (Akoua, 2004) shows that the air masses have various trajectories, meaning that the concentrations are likely to be heterogeneous. However, according to Akoua (2004), the monitoring of alpha-pinene emitted from a localized source, at different locations and heights in the room displays a relatively good homogeneity of the concentrations, except 0.5 m above the source, where higher values were measured. Since the sampling line operates a few metres from the electric vaporizers, the concentration of pesticide is assumed to be well-mixed and homogeneous.

Considering the mass of pesticide spread by the electric vaporizers and the mass of pesticide removed by various phenomena (air exchange, chemical degradation...), the time-dependent pesticide gaseous phase concentration is described by the mass conservation relationship (Eq. (1)):

$$\frac{dC_a(t)}{dt} = \frac{E_R}{V} + k_{AER} \cdot C_{out}(t) - (k_{AER} + k') \cdot C_a(t) \quad (1)$$

where t is the time (h), $C_a(t)$ is the transfluthrin gaseous phase concentration in the room ($\mu\text{g m}^{-3}$), k_{AER} is the air exchange rate constant (h^{-1}), k' is the kinetic rate constant including every other loss mechanisms (h^{-1}), for example chemical degradation or photolysis, E_R is the mass emission rate of the vaporizer ($\mu\text{g h}^{-1}$), $C_{out}(t)$ is the concentration coming from outside ($\mu\text{g m}^{-3}$) and V is the volume of the chamber and of the sampling tubing (m^3) ($V = 32.3 \text{ m}^3 + 0.35 \text{ m}^3$).

It is assumed in the present case that eventual incoming transfluthrin concentration from outdoor is negligible, according to the reference situation measurements, therefore excluding the term $k_{AER} \cdot C_{out}(t)$ from Eq. (1). Assuming that the emission rate of the electric vaporizers is constant over time, the analytical solution to Eq. (1) is expressed in Eq. (2):

$$C_a(t) = \frac{E_R}{(k_{AER} + k') \cdot V} + \left(C_0 - \frac{E_R}{(k_{AER} + k') \cdot V} \right) \cdot e^{-(k_{AER} + k') \cdot t} \quad (2)$$

where C_0 is the initial indoor concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$).

Once the electric vaporizers are unplugged, no source exists anymore in the room ($E_R = 0$) and the concentration starts decreasing, thanks to the different removal mechanisms. The concentration decrease is governed by Eq. (3) from Eq. (1):

$$C_a(t) = C_{max} \cdot e^{-(k_{AER} + k') \cdot t} \quad (3)$$

where C_{max} is the peak concentration reached before unplugging ($\mu\text{g m}^{-3}$).

3. Results and discussion

3.1. Aerosols

The aerosol concentration is stable over time during the experiment, with a particle concentration of $10 (\pm 2) \mu\text{g m}^{-3}$. The SMPS data do show neither any significant particle formation nor particle size growing, which confirm that no nucleation or condensation on aerosol occurs. The model developed by Weschler and Nazaroff (2008) (Supplemental information 2) evaluating the proportion of pesticide present in the gaseous phase relative to the fraction adsorbed on the airborne particulate phase shows that the quantity of transfluthrin in the gaseous

phase is 93 times higher than the fraction present on the airborne particulate phase. The proportion of pesticide present in the airborne particulate phase is therefore negligible relative to the fraction present in the gaseous phase. A specific focus is therefore pointed towards the gaseous phase concentration profiles.

3.2. Profiles of the active ingredient in the gaseous phase

Similar concentration profiles trends were obtained for all the experiments, whatever are the commercial refills applied and the experimental conditions in the room. The concentration profile for the active ingredient obtained from the HS-PTR-MS measurements shows a rapid increase as soon as the electric vaporizer is plugged in, before reaching a peak a few minutes after unplugging. The active ingredient concentration then starts decreasing, to finally come down close to the initial background level in several hours. Fig. 1 shows the concentration profile for experiment B (solid refill; $AER = 0.14 \text{ h}^{-1}$), with a peak at about $8 \mu\text{g m}^{-3}$, and a return to the stable concentration close to the initial situation in more than 17 h.

Thanks to the numerous experimental data (almost 1300 measurements per day) and according to Eq. (2), an exponential regression analysis is performed to mathematically describe both the increasing trend and the elimination concentration profile over time (black curve in Fig. 1). Using the fit of the experimental results, the values of various experimental parameters are determined for each of the three experiments carried out and reported in Table 2. These parameters are peak concentration, emission rate (E_R), overall loss rate ($k_{AER} + k'$) and steady-state concentration.

Insecticide peak concentrations range from $4.9 (\pm 0.8) \mu\text{g m}^{-3}$ for the solid refill of transfluthrin with an AER of 0.35 h^{-1} to $8.5 (\pm 0.6) \mu\text{g m}^{-3}$ for the same commercial refill, with an AER of 0.14 h^{-1} . Such pesticides levels are significantly higher than the concentrations typically found outdoors (a few ng m^{-3} ; Yusa et al., 2009) or in indoor air (up to a few dozens of ng m^{-3} for the background levels; Clayton et al., 2003; Bouvier et al., 2006). On the other hand, the few studies reported in the literature dealing with pyrethroid concentrations during application of electric vaporizers in indoor environments showed concentrations ranging from 0.4 to $12 \mu\text{g m}^{-3}$ (Class and Kintrup, 1991; Berger-Preiss et al., 2009; Nazimek et al., 2011). These results are of the same order of magnitude as those measured in the present study.

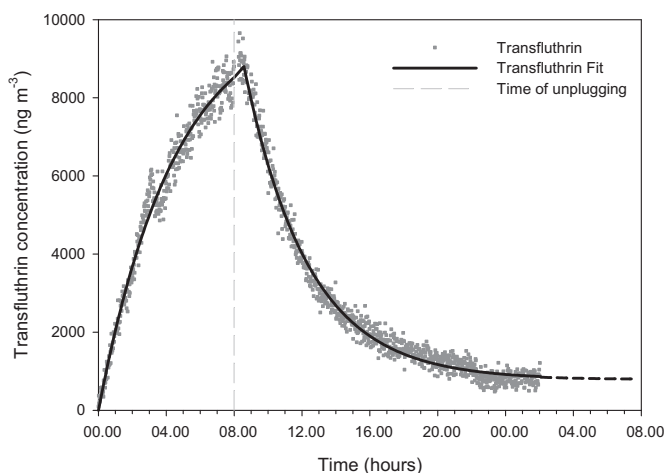


Fig. 1. Concentration profile of transfluthrin during and after electric vaporizer application (Experiment B: Solid refill; $AER = 0.14 \text{ h}^{-1}$).

In addition, it should be noted that according to the experimental conditions (in particular the controlled AER conditions and the emission rate E_R), the peak concentrations measured after 8-h emissions were not the maximum attainable concentrations. These maximum values corresponding to a steady-state and induced by an equilibrium between the emission rate (E_R) and the overall loss rate constant ($k_{AER} + k'$) were calculated according to Eq. (2) and reported in Table 2. Moreover, because the saturated vapour pressure of transfluthrin ($62 \mu\text{g m}^{-3}$ at $25 \text{ }^\circ\text{C}$) is higher than the calculated steady-state concentrations, no phenomenon such as nucleation nor condensation are expected to occur during the experiments. This result is consistent with the stability over time of the particle concentrations and sizes previously reported.

According to the uncertainties associated to the experiments, the differences observed between the controlled AER constants and the overall loss rate constants ($k_{AER} + k'$) were not significant for experiments A and C, which were characterized by the highest AER conditions. As a result, this suggests that under these experimental conditions, ventilation was the main or even the exclusive elimination mechanism of transfluthrin from the room. On the other hand, the overall loss rate constant was significantly higher than the controlled AER constant for the experiment B, characterized by the lowest AER. As a result, it is likely that other elimination processes took place. The AER value thus greatly influenced the persistence duration of the pollutant in the room ($t_{1/2} = 139 (\pm 9) \text{ min}$ against $189 (\pm 9) \text{ min}$ for experiments A and B, respectively). Moreover, according to Eq. (2), it also played a significant role in the steady-state concentrations whose values have an inverse trend to the AER. This phenomenon was observed by comparing experiments A and B carried out with the same commercial formulation, but for which the AER has been modified (Table 2). The steady-state concentrations determined according to the AER conditions under use were probably realistic worst-case maxima when ventilation systems are within the limit (0.35 h^{-1}) or even deficient (0.14 h^{-1}). Nevertheless, these results highlight the necessity of an efficient ventilation system since AER turns out to be crucial to maintain an acceptable air quality and therefore reduce the health effects commonly associated to indoor air pollutants (Sundell et al., 2011).

3.3. Evaluation of the mass balance

A mass balance comparing the mass of transfluthrin emitted by the refill during the plug-in phase and the mass of transfluthrin measured in the gaseous phase by the HS-PTR-MS is performed using two different approaches. On the one hand, the weighing method consists in determining the mass difference between the beginning and the end of the 8-h experiment by weighing the refills, accounting for the transfluthrin mass content (% w/w) indicated by the manufacturer (Table 1). On the other hand, the fitting approach consists in a numerical integration of the transfluthrin concentration curves acquired by the HS-PTR-MS, accounting for the air volume extracted by the ventilation system during the experiment. It can be seen from Table 3 that an important difference is observed between these two approaches. The mass balance indicates that 81% (Experiment B) to 86% (Experiment C) of the mass of transfluthrin emitted by the commercial formulation is not detected by the HS-PTR-MS (Table 3).

Such a difference between the weighing method and the fitting approach can have several origins:

3.3.1. Sampling artefact

The adsorption of transfluthrin on the sampling line is liable to induce a loss of pesticide and consequently an underestimation of the fitting approach. The extent of this phenomenon can be

Table 2

Calculated parameters from the regression analyses of the different experiments.

Exp.	Controlled AER constant (h^{-1})	Overall loss rate constant ($k_{\text{AER}} + k'$) (h^{-1})	Peak concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)	Emission rate (E_{R}) ($\mu\text{g h}^{-1}$)	Steady-state concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$)
A	0.35 ± 0.04	0.30 ± 0.02	4.9 ± 0.8	54 ± 1	5.4 ± 0.5
B	0.14 ± 0.01	0.22 ± 0.01	8.5 ± 0.6	74 ± 1	10.3 ± 0.5
C	0.35 ± 0.04	0.32 ± 0.01	5.6 ± 0.5	63 ± 2	6.1 ± 0.3

estimated tanks to the simplified Gormley–Kennedy equation (Gormley and Kennedy, 1949) (Equation SI.6). As a result, according to this approach, the diffusion loss of transfluthrin in the 7-m sampling line is 38%. This value is however probably over-estimated since each collision is assumed to be efficient in the calculation, which is not realistic. To conclude, there is probably a loss of transfluthrin on the sampling line, which is less than 38% and that can anyway not explain alone the disagreement observed between the weighing and the fitting approach.

3.3.2. Atmospheric degradation

Chemical degradation (photolysis and oxidation) may also influence the concentration profiles of transfluthrin, and partly explain the difference observed between the weighing and fitting mass balances. Direct photolysis of pyrethroids however appears to be negligible because there is no overlap between the absorption spectrum of pyrethroids and the light spectrum in indoor environments (Matoba et al., 1998). On the other hand, oxidation involving OH-radicals and ozone (indirect photolysis) can be significant (Matoba and Van Veen, 2005). However, according to the model “Atmospheric Oxidation Program” developed by Meylan and Howard (1993), the half-life of transfluthrin due to the reaction with photochemically-produced hydroxyl radicals is 24.3 days for an average OH-radical concentration of $5 \cdot 10^4$ molecule cm^{-3} (typical indoor concentrations, Sarwar et al., 2002). As a result, OH-radicals chemical degradation does not appear to play any role in the elimination of transfluthrin. No data regarding the ozone rate constant for the reaction with transfluthrin could be found in the literature. However, if a reaction between ozone and transfluthrin takes place in the room, it is likely to be even slower than the one between OH radicals and transfluthrin, as it is the case for many other compounds (Atkinson, 2000). According to the outdoor ozone concentrations measured by AirParif, the Certified Air-Quality Monitoring Agency in Paris at the station of Tremblay-en-France and to the I/O ratios (indoor/outdoor concentrations) found by Nicolas (2006), maximum indoor ozone concentrations may reach $8\text{--}10 \mu\text{g m}^{-3}$, i.e. $1.00\text{--}1.25 \cdot 10^{11}$ molecule cm^{-3} , which is typical of indoor ozone concentration (Matoba and Van Veen, 2005).

Chemical degradation of transfluthrin through oxidation and photolysis is therefore very unlikely in the present case.

3.3.3. Adsorption on the surfaces

Pesticide can be eliminated from the gaseous phase by adsorption on solid surfaces such as aerosols and walls. These sorptive interactions with surfaces, so-called “sinks”, may actually play

a significant role in the elimination processes occurring indoors, and therefore have a strong influence on indoor air concentrations (Sparks, 1992; Nazaroff and Weschler, 2004). Sinks are surfaces acting to remove pollutants from the gaseous phase by adsorption and possible subsequent reemission of vapour-phase organic pollutants (desorption). The sink term depends on the pollutant, on the nature of the indoor surface and on the pollutant concentration in the room.

A few authors have investigated the quantity of pyrethroids being present on indoor fixed surfaces. Matoba et al. (2004) thus measured 0.0245 mg m^{-2} of prallethrin on the floor, i.e. 2.7% (w/w) of evaporated prallethrin from an electric vaporizer, after 12 h evaporation, under an AER of 1.58 h^{-1} . Assuming that the same quantity of active substance per square metre is adsorbed on the other surfaces, the proportion of prallethrin present on the room surfaces (without furniture) would be 14%. According to the study of Class and Kintrup (1991), the major part (99%) of allethrin emitted from an electric vaporizer is adsorbed on indoor fixed surfaces. Finally, Pentamwa et al. (2011) investigated the total concentration in indoor air and on surfaces of several pyrethroids in different dwelling types. Assuming a surface-to-volume ratio of 2 m^{-1} , which is the case of the MARIA experimental room, the proportion of the sum of pyrethroids present on indoor surfaces would always be larger than 98%. The quantity of pyrethroids present in the gaseous compartment is therefore small compared to the amount that can be adsorbed on indoor surfaces. As a conclusion, sorptive interactions of pyrethroid insecticides should be considered as a non-negligible elimination process, which could explain at least to a certain extent the 81%– to 86%-deviation observed between the weighing and fitting mass balance approaches.

To conclude, the elimination through adsorption on sinks (indoor fixed surfaces and aerosols to a lesser extent) should be considered as a significant removal process from the air compartment. However, due to the possible reversible character of these interactions, pollutants desorption may serve as a contaminant source in indoor air, even for long periods after actual spreading of the commercial pesticide. This phenomenon explains the higher background level measured in the gaseous phase at the end of the experiments than at the beginning (before to plug-in the refill). Indeed, the compounds adsorbed during the experiment are slowly desorbed constituting a gaseous source of pesticide. As a consequence, sinks processes cannot be considered as a net elimination process, such as ventilation or chemical degradation for instance.

Table 3

Results of the mass balance during the spreading period (increasing trend).

Exp.	Weighing approach		HS-PTR-MS data fitting approach		Proportion not measured by the HS-PTR-MS (%)
	Emitted mass of transfluthrin (mg)	Emission rate ($\mu\text{g h}^{-1}$)	Measured gaseous mass of transfluthrin (μg)	Emission rate ($\mu\text{g h}^{-1}$)	
A	2.47	310	390	54 ± 1	84
B	2.48	310	480	74 ± 1	81
C	4.07	510	550	63 ± 2	86

Acknowledgements

This project has been supported by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety (ANSES) (Project EST-2008/1/37). Aude Vesin received a doctoral grant from the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the French National Centre for Scientific Research (CNRS). The authors thank the CSTB for its technical support during the field measurements.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.021>.

References

- Akoua, J.J., 2004. Appréciation de l'efficacité de la ventilation pour l'étude de la qualité de l'air intérieur. PhD thesis, La Rochelle University.
- ASHRAE, 2010. ASHRAE Standard 62.1-2010: Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality. American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers.
- Atkinson, R., 2000. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 34, 2063–2101.
- ATSDR, 2003. Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service.
- Berger-Preiss, E., Koch, W., Gerling, S., Kock, H., Appel, K.E., 2009. Use of biocidal products (insect sprays and electro-vaporizer) in indoor areas – exposure scenarios and exposure modelling. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 212, 505–518.
- Blake, R.S., Monks, P.S., Ellis, A.M., 2009. Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chemical Reviews* 109, 861–896.
- Bouvier, G., Blanchard, O., Momas, I., Seta, N., 2006. Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: a French pilot study. *Science of the Total Environment* 366, 74–91.
- Bradman, A., Whyatt, R.M., 2005. Characterizing exposures to nonpersistent pesticides during pregnancy and early childhood in the National Children's Study: a review of monitoring and measurement methodologies. *Environmental Health Perspectives* 113, 1092–1099.
- Class, T.J., Kintrop, J., 1991. Pyrethroids as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 340, 446–453.
- Clayton, C.A., Pellizzari, E.D., Whitmore, R.W., Quackenboss, J.J., Adgate, J., Sefton, K., 2003. Distributions, associations, and partial aggregate exposure of pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (MNCPE). *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 13, 100–111.
- European Commission, 2004. Commission Staff Working Document on Implementation of the Community for Endocrine Disruptors – a Range of Substances Suspected of Interfering with the Hormone Systems of Humans and Wildlife. SEC (2004) 1372. EC, Brussels, Belgium.
- Feo, M.L., Eljarrat, E., Barcelo, D., 2010. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry* 29, 692–705.
- Frederiksen, M., Bergsøe, N.C., Kolarik, B., Spilak, M., Beko, G., Gustavsen, S., Clausen, G., Gunnarsen, L., 2011. Seasonal variation in monthly average air change rates using passive tracer gas measurements. In: *Proceedings of the 12th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*, Austin, United States, June 2011.
- French Authorized Biocides Database. The French Minister of Ecology (Ed.), Consulted on 10/2011, Available at: biocides.developpement-durable.gouv.fr.
- Gormley, P.G., Kennedy, M., 1949. Diffusion from a stream flowing through a cylindrical tube. *Proceedings of the Royal Irish Academy* 52 (A), 163–169.
- Hahn, S., Schneider, K., Gartsner, S., Heger, W., Manglesdorf, I., 2010. Consumer exposure to biocide – identification of relevant sources and evaluation of possible health effects. *Environmental Health* 9, 1–7.
- Klepeis, N.E., Nelson, W.C., Ott, W.R., Robinson, J.P., Tsang, A.M., Switzer, P., Behar, J.V., Hern, S.C., Engelmann, W.H., 2001. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 11, 231–252.
- Leva, P., Katsoyiannis, A., Barrero-Morero, J., Kephelopoulou, S., Kotzias, D., 2009. Evaluation of fate of the active ingredients of insecticides sprays used indoors. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 44, 51–57.
- Lindinger, W., Hansel, A., Jordan, A., 1998. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) – medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry* 173, 191–241.
- Lucas, J.P., Ramalho, O., Kirchner, S., Ribéron, J., 2009. Etat de la ventilation dans le parc de logements français. OQAI, CSTB Division Santé, Rapport DESE/SB-2009-37, Pôle Exploitation des Environnements Intérieurs, 84 pp.
- Lyons, G., Watterson, A., 2010. A Review of the Role Pesticides Play In Some Cancers: Children, Farmers and Pesticide Users at Risk? CHEM (Chemicals, Health and Environment Monitoring) Trust Report, United Kingdom.
- Matoba, Y., Van Veen, M.P., 2005. Predictive residential model. In: Franklin, C., Worgen, J. (Eds.), *Occupational and Residential Exposure Assessment for Pesticides*. John Wiley and Sons Ltd, pp. 209–242.
- Matoba, Y., Takimoto, Y., Kato, T., 1998. Indoor behavior and risk assessment following space spraying of d-tetramethrin and d-resmethrin. *American Industrial Hygiene Association Journal* 59, 181–190.
- Matoba, Y., Inoue, A., Takimoto, Y., 2004. Clarifying behavior of prallethrin evaporated from an electric vaporizer on the floor and estimating associated dermal exposure. *Journal of Pesticide Science* 29, 313–321.
- Meylan, W.M., Howard, P.H., 1993. Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere* 26, 2293–2299.
- Morgan, M.K., Sheldon, L.S., Crogan, C.W., Jones, P.A., Robertson, G.L., Chuang, J.C., Wilson, N.K., Lyu, C.W., 2005. Exposure of preschool children to chlorpyrifos and its degradation products 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in their everyday environments. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 15, 297–309.
- Nazaroff, W.W., Weschler, C.J., 2004. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants. *Atmospheric Environment* 38, 2841–2865.
- Nazimek, T., Wasak, M., Zgrajka, W., Turski, W.A., 2011. Content of transfluthrin in indoor air during the use of elect-vaporizers. *Annals of Agriculture and Environmental Medicine* 18, 85–88.
- Nicolas, M., 2006. Ozone et qualité de l'air intérieur: interactions avec les produits de construction et de décoration. PhD thesis, CSTB and Paris 7 University.
- Pentamwa, P., Kanaratanadilok, N., Oanh, N.T.K., 2011. Indoor pesticide application practices and levels in homes of Bangkok Metropolitan Region. *Environmental Monitoring and Assessment* 181, 363–372.
- Ramesh, A., Vijayalakshmi, A., 2001. Monitoring of allethrin, deltamethrin, esbiothrin, prallethrin and transfluthrin in air during the use of household mosquito repellents. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 191–193.
- Ribéron, J., O'Kelly, P., 2002. MARIA: an experimental tool at the service of indoor air quality in housing sector. In: *Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Indoor Air 2002, Monterey, vol. 3, pp. 191–195.
- Rosenberg, A.M., Semchuk, K.M., McDuffie, H.H., Ledingham, D.L., Cordeiro, D.M., Cessna, A.J., Irvine, D.G., Senthilselvan, A., Dosman, J.A., 1999. Prevalence of antinuclear antibodies in a rural population. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A* 57, 225–236.
- Rudant, J., Menegaux, F., Leverger, G., Baruchel, A., Nelken, B., Bertrand, Y., Patte, C., Pacquemed, H., Vérité, C., Robert, A., Michel, G., Marguerite, G., Gandemer, V., Hémond, D., Clavel, J., 2007. Household exposure to pesticides and risk of childhood hematopoietic malignancies: the ESCALE study (SFCE). *Environmental Health Perspectives* 115 (12), 1787–1793.
- Sarwar, G., Corsi, R., Kimura, Y., Allen, D., 2002. Hydroxyl radicals in indoor environments. *Atmospheric Environment* 36, 3973–3988.
- Shafer, T.J., Meyer, D.A., Crofton, K.M., 2005. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: critical review and future research needs. *Environmental Health Perspectives* 113 (2), 123–136.
- Sparks, L.E., 1992. Modeling indoor concentrations and exposures. *Annals of the New York Academy of Sciences* 641, 102–111.
- Spengler, J.D., Samet, J.M., McCarthy, J.F., 2001. *Indoor Air Quality Handbook*. McGraw-Hill, ISBN 978-0-07-445549-4.
- Sundell, J., Levin, H., Nazaroff, W.W., Cain, W.S., Fisk, W.J., Grimsrud, D.T., Gyntelberg, F., Li, Y., Persily, A.K., Pickering, A.C., Samet, J.M., Spengler, J.D., Taylor, S.T., Weschler, C.J., 2011. Ventilation rates and health: multidisciplinary review of the scientific literature. *Indoor Air* 21 (3), 109–204.
- Turner, M.C., Wigle, D.T., Krewski, D., 2010. Residential pesticides and childhood leukemia: a systematic review and metaanalysis. *Environmental Health Perspectives* 118 (1), 33–41.
- US EPA Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin – Case No. 2510, 2006. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. United States Environmental Protection Agency (EPA 738-R-06-017).
- US EPA Reregistration Eligibility Decision (RED) for Cypermethrin – List B, Case No. 2130, 2006. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. United States Environmental Protection Agency (EPA-HQ-OPP-2005-0293-0036).
- Vesin, A., Bouchoux, G., Quivet, E., Temime, B., Wortham, H., 2012. Use of the HS-PTR-MS for on-line measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 403, 1907–1921.
- Weschler, C.J., Nazaroff, W.W., 2008. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment* 42, 9018–9040.
- Whitmore, R.W., Immerman, F.W., Camann, D.E., Bond, A.E., Lewis, R.G., Schaum, J.L., 1994. Non-occupational exposure to pesticides for residents of two US cities. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 26, 47–59.
- Whyatt, R.M., Garfinkel, R., Hoepner, L.A., Holmes, D., Borjas, M., Williams, M.K., Reyes, A., Rauh, V., Perera, F.P., Camann, D.E., 2007. Within- and between-home variability in indoor air insecticide levels during pregnancy among an inner-city cohort from New York city. *Environmental Health Perspectives* 115 (3), 383–389.
- Yusa, V., Coscolla, C., Mellouki, W., Pastor, A., de la Guardia, M., 2009. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *Journal of Chromatography A* 1216, 2972–2983.
- Zheng, T., Blair, A., Zhang, Y., Weisenburger, D.D., Zahm, S.H., 2002. Occupation and risk of non-Hodgkin's lymphoma and chronic lymphocytic leukemia. *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 44 (5), 469–474.

D.1.1.2. Résultats pralléthrine

L'application de la recharge liquide de pralléthrine est réalisée dans des conditions similaires aux expériences précédentes impliquant les recharges de transfluthrine liquide et solide (cf. D.1.1.1). Les conditions de ventilation par défaut sont appliquées, soit un TRA de $0,35 \text{ h}^{-1}$. La mesure des phases gazeuse et particulaire en suspension est réalisée à l'aide du HS-PTR-MS en mode scan, balayant les masses de m/z 20 à 350 et du SMPS, pour le dénombrement des particules de diamètre compris entre 11,1 et 1083,3 nm.

Comme pour les expériences précédentes réalisées avec la transfluthrine, aucune formation significative de particules en suspension n'a été observée pendant l'application de la recharge liquide de pralléthrine. Le bruit de fond pour les particules en suspension, de l'ordre de $10 \pm 2 \mu\text{g.m}^{-3}$ est resté stable au cours de l'expérience D. En revanche, le suivi en ligne de la concentration de pralléthrine en phase gazeuse montre une évolution similaire à ce qui est observé pendant l'application des recharges de transfluthrine, en l'occurrence, un accroissement de la concentration pendant le branchement du diffuseur, suivi d'une décroissance de plusieurs heures après l'arrêt du diffuseur électrique (Figure 30).

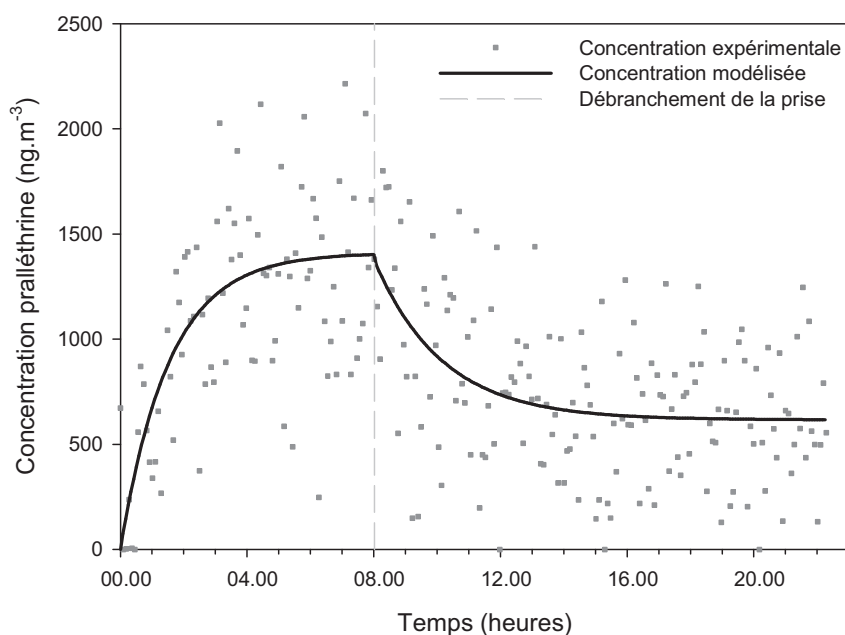


Figure 30 : Evolution temporelle de la concentration de pralléthrine en phase gazeuse pendant et après l'application de la recharge liquide (expérience D : pralléthrine, recharge liquide, $\text{TRA} = 0,35 \text{ h}^{-1}$)

Contrairement aux mesures HS-PTR-MS effectuées en mode MID pour les expériences A, B et C, le mode de mesure utilisé pour l'expérience D fournit des données beaucoup plus dispersées, en raison de la résolution temporelle plus faible du mode scan et des temps d'accumulation moins importants. La régression mathématique des données de

concentration est néanmoins réalisée, à l'aide des équations (2) et (3) explicitées dans Vesin *et al.* (2013). Les paramètres expérimentaux caractérisant le comportement cinétique de la pralléthrine (constante d'élimination, pic de concentration et taux d'émission) sont rassemblés dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Paramètres expérimentaux calculés à partir de la régression mathématique des données de concentration pour l'expérience D

Exp.	TRA contrôlé (h ⁻¹)	Constante d'élimination (h ⁻¹)	Pic de concentration (µg.m ⁻³)	Taux d'émission (mg.h ⁻¹)	Concentration à l'équilibre (µg.m ⁻³)
D	0,35±0,04	0,5±0,2	1,5±0,4	0,02±0,20	1,5±0,4

Les données modélisées sont entachées par des incertitudes très importantes, induites par la dispersion des données observée sur les mesures HS-PTR-MS. Ainsi, l'incertitude de 40 % sur la constante d'élimination modélisée ne permet pas de conclure sur la significativité de la différence entre le TRA contrôlé (0,35±0,04 h⁻¹) et la constante expérimentale d'élimination (0,5±0,2 h⁻¹). Il est donc difficile d'établir à partir de cette valeur si, outre le renouvellement d'air, des phénomènes d'élimination supplémentaires influencent la concentration de pralléthrine. Une incertitude de près de 30 % est également observée sur le pic de concentration, compris entre 1,1 et 1,9 µg.m⁻³. Enfin, l'incertitude sur le taux d'émission est telle (0,02±0,20 mg.h⁻¹) qu'elle ne permet pas de discuter de cette valeur de façon pertinente. Ces incertitudes élevées soulignent par conséquent l'importance d'avoir un nombre élevé de mesures et des temps d'accumulation suffisants pour étudier avec fiabilité le comportement cinétique des composés pendant l'application de produits ménagers.

De même que pour les expériences réalisées sur la transfluthrine, un bilan de matière sur la masse de pralléthrine épanchée dans la pièce est réalisé afin d'évaluer si d'autres phénomènes d'élimination, non visibles d'un point de vue cinétique sur les concentrations en phase gazeuse, sont susceptibles d'avoir lieu. La masse de produit commercial épanché est déterminée selon deux méthodes, par pesée des recharges avant et après utilisation d'une part, et par l'intégration des données de concentration en phase gazeuse mesurées à l'aide du HS-PTR-MS d'autre part (Tableau 20).

Tableau 20 : Résultat du bilan de matière réalisé sur l'expérience D

Exp.	Approche par pesée		Approche par intégration des données mesurées en phase gazeuse		Proportion non mesurée par le HS-PTR-MS (%)
	Masse de pralléthrine épanchée (mg)	Taux d'émission (µg.h ⁻¹)	Masse de pralléthrine mesurée en phase gazeuse (µg)	Taux d'émission (µg.h ⁻¹)	
D	5,45	680	140	20±200	97

Le bilan de matière de l'expérience D révèle que 97 % de la masse de pralléthrine appliquée dans la pièce n'est pas mesurée par le HS-PTR-MS. Comme pour la transfluthrine, un tel écart ne peut pas uniquement s'expliquer par des phénomènes tels qu'une adsorption dans la ligne de prélèvement ou une dégradation par photolyse ou oxydation. Une adsorption importante sur les surfaces disponibles de la pièce (sol, murs, plafond, particules en suspension, poussières) est donc probable et étayée par plusieurs éléments de littérature (Class et Kintrup, 1991 ; Matoba al., 2004 ; Pentamwa *et al.*, 2011 ; Shin *et al.*, 2013), mais également par le modèle de Weschler et Nazaroff (2008, 2010). Ce modèle traite de l'équilibre de distribution des COSV dans les environnements intérieurs et permet d'estimer la distribution du pesticide à l'équilibre entre la phase gazeuse, les surfaces, les particules en suspension et les poussières (cf. B.1.1.2). A partir de ce modèle et en utilisant les hypothèses de travail rassemblées dans le Tableau 21, correspondant aux conditions expérimentales de la pièce de mesure, la distribution des COSV entre les différents compartiments est calculée en fonction du logarithme de la constante de partage octanol-air ($\log(K_{oa})$) (Figure 31).

Tableau 21 : *Données initiales pour le modèle sur l'équilibre de distribution des COSV dans les environnements intérieurs*

	Symbole	Valeur numérique	Unité
Volume de la pièce	V	32,3	m^3
Surface de la pièce (murs, sol, plafond)	S	64,459	m^2
Surface au sol	A	13,0	m^2
Epaisseur du film organique sur les surfaces ^a	e	10	nm
Fraction organique des particules en suspension ^a	$f_{om-part}$	0,4	s.u.
Fraction organique des poussières ^a	$f_{om-poussières}$	0,2	s.u.
Concentration des particules en suspension	$[PART]$	$10 \cdot 10^{-6}$	$g \cdot m^{-3}$
Empoussièrément moyen de la pièce ^b	$[Poussières]$	0,35	$g \cdot m^{-2}$
Masse volumique des particules en suspension ^a	ρ_{part}	$1.0 \cdot 10^6$	$g \cdot m^{-3}$
Masse volumique des poussières ^a	$\rho_{poussières}$	$2.0 \cdot 10^6$	$g \cdot m^{-3}$

^a données recommandées par Weschler et Nazaroff, 2008 et 2010

^b Giovannangelo et al., 2007

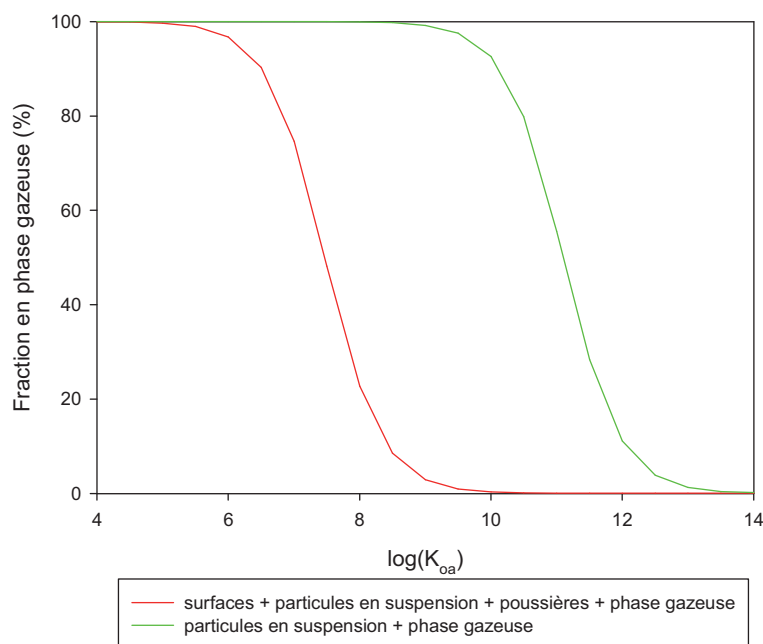


Figure 31 : Distributions à l'équilibre entre la phase gazeuse et les surfaces intérieures (particules en suspension et surfaces de la pièce) en fonction de $\log(K_{oa})$ (d'après [Weschler et Nazaroff, 2008](#))

A partir de la valeur du logarithme de la constante de partage octanol-air de la pralléthrine ($\log K_{oa} = 9,54$), ce modèle permet de calculer la distribution entre les surfaces disponibles dans la pièce et la phase gazeuse.

Si le calcul de la distribution est réalisé en ne considérant que le compartiment air, c'est-à-dire en supposant que les particules en suspension représentent les seules surfaces disponibles, ce modèle révèle que plus de 99 % de la pralléthrine épandue dans la pièce est présente dans la phase gazeuse, et moins de 1 % en phase adsorbée. En revanche, si l'ensemble des surfaces disponibles sont prises en compte, soit les particules en suspension, les surfaces des murs, sol et plafond et les poussières, une large proportion de la masse de pralléthrine épandue dans la pièce est susceptible d'être adsorbée sur les surfaces (99,2 %). La pralléthrine montre donc une très bonne adéquation entre les quantités adsorbées calculées par le modèle et les données expérimentales issues du bilan de matière.

Si les mesures en mode scan de la concentration en pralléthrine pour l'expérience D ne sont pas exploitables d'un point de vue cinétique pour déterminer la significativité du renouvellement d'air parmi les phénomènes potentiels d'élimination, le bilan de matière permettant de comparer les approches par pesée et par mesure de la phase gazeuse révèle néanmoins qu'une très large proportion de la pralléthrine appliquée dans la pièce est donc susceptible d'être adsorbée sur les surfaces disponibles, ce qui semble confirmé par le modèle développé par [Weschler et Nazaroff \(2008 et 2010\)](#).

D.1.1.3. Synthèse et discussion

D'un point de vue cinétique, les résultats obtenus pour les expériences réalisées sur la transfluthrine montrent que le renouvellement d'air est le mécanisme prépondérant d'élimination de la fraction gazeuse de ce contaminant. En raison du mode de mesure (scan) utilisé pour le suivi des concentrations de pralléthrine en phase gazeuse, entraînant une forte dispersion des données, il n'est en revanche pas possible de conclure sur les mécanismes cinétiques d'élimination ayant lieu pendant l'expérience D, même s'il est fort probable que le renouvellement d'air soit, comme pour la transfluthrine, le mécanisme d'élimination majoritaire de la fraction gazeuse.

Le bilan matière confrontant les résultats obtenus par la pesée des recharges et par l'intégration des concentrations de transfluthrine et de pralléthrine présentes dans la phase gazeuse, montre par ailleurs qu'il existe entre ces deux méthodes un biais, non visible cinétiquement, de l'ordre de 81-86 % pour la transfluthrine et de 97 % pour la pralléthrine. En ce qui concerne la pralléthrine, le modèle de [Weschler et Nazaroff \(2008 et 2010\)](#) montre que l'adsorption sur les surfaces de la pièce permet d'expliquer cet écart. Un calcul similaire appliqué au cas de la transfluthrine révèle que d'après le modèle de [Weschler et Nazaroff \(2008 et 2010\)](#), près de 90 % de la masse de transfluthrine émise dans la pièce est susceptible d'être adsorbée sur les surfaces (sol, murs, plafond, particules en suspension et poussières) à l'équilibre. En ce qui concerne la fraction présente dans le compartiment air (« phase gazeuse » + « phase particulaire »), le modèle indique que la quasi-totalité de la transfluthrine présente dans le compartiment air est en phase gazeuse (près de 99,9 %) et qu'environ 0,1 % est adsorbé sur les particules en suspension.

Les données modélisées pour la transfluthrine et la pralléthrine, rassemblées dans le Tableau 22 s'accordent donc parfaitement avec les données expérimentales des bilans de matière et étayent l'hypothèse d'une partition entre la phase gazeuse, la phase particulaire, les poussières et les surfaces de la pièce.

Tableau 22 : Répartition des pesticides entre les fractions gazeuses, particulières et les surfaces intérieures dans les conditions expérimentales de la maison MARIA

	Transfluthrine	Pralléthrine
Log (K_{oa})	8,43	9,54
Fraction phase gazeuse (%)	9,83	0,84
Fraction phase particulaire (%)	0,01	0,01
Fraction poussières (%)	37,36	41,08
Fraction surfaces (%)	52,80	58,07

Plusieurs éléments permettent par ailleurs de soutenir cette hypothèse :

- Les données de littérature disponibles sur la répartition des pyréthriinoïdes entre les différents compartiments des environnements intérieurs s'accordent sur une forte adsorption de ces composés sur les surfaces intérieures (Class et Kintrup, 1991 ; Matoba al., 2004 ; Pentamwa *et al.*, 2011).
- Les concentrations finales mesurées plus de 15 heures après le débranchement des diffuseurs restent supérieures aux valeurs de bruit de fond mesuré initialement. Ce phénomène est en accord un mécanisme de désorption lente et progressive des parois intérieures sur lesquelles les COSV se sont adsorbés pendant la phase d'application.

Les données expérimentales et modélisées mais également les éléments de la littérature convergent donc vers la conclusion suivante : les mécanismes de sorption sur les surfaces intérieures peuvent être considérés comme un des phénomènes prépondérants d'élimination des substances actives de la phase gazeuse. Ce phénomène n'est néanmoins pas visible sur les profils cinétiques de concentration, car l'adsorption est quasi-instantanée.

D'un point de vue sanitaire, il est crucial de garder à l'esprit que ce phénomène d'élimination par adsorption est réversible et rend l'élimination des polluants simplement temporaire. Des mécanismes de désorption peuvent en effet avoir lieu si les conditions y sont favorables (augmentation de la température ou baisse des concentrations en phase gazeuse par exemple) (Uhde et Salthammer, 2006). Les polluants sont alors susceptibles d'être ré-émis dans la pièce pendant des périodes potentiellement longues (Tichenor *et al.*, 1991), entraînant accroissement de la durée d'exposition des individus et générant une exposition chronique (Wallace *et al.*, 1996).

D.1.2. Additifs présents dans les formulations commerciales des diffuseurs électriques contenant de la transfluthrine

Une analyse qualitative des vapeurs émises par les recharges commerciales des diffuseurs électriques de transfluthrine est réalisée afin d'évaluer leur complexité. Il est en effet probable que d'importantes différences existent entre les deux types de formulations commerciales étudiées (liquide et solide), en particulier en ce qui concerne la présence d'additifs de formulation dans la recharge liquide.

Du point de vue de la substance active présente dans ces formulations, les recharges sont similaires en ce qui concerne l'insecticide épandu (transfluthrine) et leur taux d'émission, d'un ordre de grandeur comparable ($E_R = 54 \pm 1 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la recharge solide et $E_R = 63 \pm 2 \mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$ pour la recharge liquide de transfluthrine) (Vesin *et al.*,

2013). En revanche, il semble important d'évaluer l'importance qualitative et quantitative des additifs de formulation dans ces deux types de recharges afin de comparer l'ensemble des émissions liées à l'utilisation de l'une ou l'autre de ces formulations.

D.1.2.1. Analyse HS-PTR-MS pendant l'émission

L'analyse HS-PTR-MS des vapeurs émises par les recharges dans la pièce expérimentale est réalisée en mode scan avant, pendant et après le branchement des recharges (8 heures), balayant les masses de m/z 20 à 400. Cette mesure montre d'importantes différences spectrales entre la recharge solide de transfluthrine (Figure 32a – correspondant à l'expérience A) et la recharge liquide de transfluthrine (Figure 32b – correspondant à l'expérience C). Les spectres en trois dimensions présentés en Figure 32 montrent le temps d'application en abscisse (mesure du bruit de fond pendant la première heure, puis branchement de la prise à $t = 1h$, matérialisée par les pointillés blancs), les rapports m/z balayés par le HS-PTR-MS en ordonnée et l'intensité du signal (en ncps) pour l'échelle de couleur.

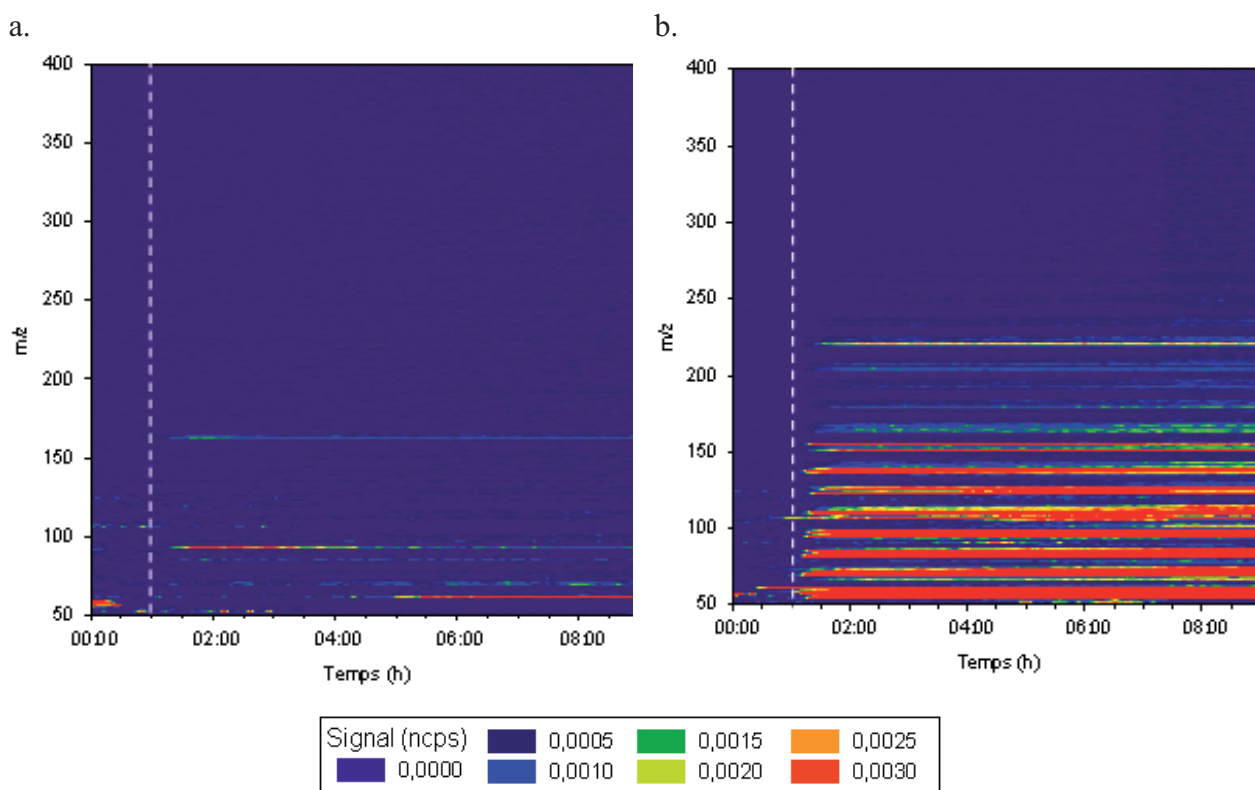


Figure 32 : Spectre de masse HS-PTR-MS correspondant à l'émission des vapeurs de :
a. la recharge solide de transfluthrine (expérience A)
b. la recharge liquide de transfluthrine (expérience C)

Le spectre de masse correspondant aux émissions de la recharge solide de transfluthrine (Figure 32a) est constitué de quelques pics majoritaires, dont le fragment m/z 163, caractéristique de la molécule de transfluthrine (Vesin *et al.*, 2012), qui apparaît dès le

branchement du diffuseur. L'observation globale de ce spectre de masse montre donc qu'un faible nombre d'additifs de formulation sont a priori émis en parallèle de la substance active dans le compartiment air. Néanmoins, une analyse plus détaillée du spectre d'émission montre la présence de deux ions, correspondant potentiellement à différents additifs :

- L'ion m/z 93 est émis dans de larges proportions pendant les 4 premières heures d'épandage, puis son abondance décroît pour revenir à un niveau proche du bruit de fond avant que la prise ne soit débranchée. Les molécules parentes de cet ion pourraient être le toluène. Cette hypothèse est néanmoins difficilement vérifiable à partir des données HS-PTR-MS en raison de l'absence de séparation chromatographique en amont de l'analyse et de la faible fragmentation du toluène. Le profil temporel de cet ion peut par ailleurs s'expliquer de différentes manières. Il est possible que le composé émis par la prise soit consommé par des réactions de dégradation du type ozonolyse ou de photooxydation. Etant donné qu'une décroissance des concentrations est observée pendant le branchement des prises, alors même que la vitesse d'émission reste constante, on peut conclure que la vitesse de dégradation augmente au cours de l'expérience. L'intensité de ces phénomènes de dégradation chimique ne serait donc pas constante et se renforcerait au cours du temps, par l'augmentation de la concentration d'ozone en provenance de l'extérieur, par exemple. La seconde hypothèse concerne l'émission importante d'un additif dès les premières minutes de l'application, suivie d'un épuisement rapide de cette molécule dans la recharge. Le comportement temporel de cette espèce peut en effet faire penser à un additif de formulation qui ne serait présent que pendant les premières heures d'utilisation de la prise, tel qu'un conservateur, par exemple. Cette hypothèse est compatible avec les conditions expérimentales utilisées puisque seules des prises neuves, n'ayant jamais été branchées, ont été appliquées pendant les expériences.
- L'ion m/z 61 apparaît 4 heures après le branchement de la recharge. Le comportement de cet ion semble indiquer qu'il s'agit probablement d'un produit de dégradation, puisqu'il n'est pas présent dès le branchement de la prise. A ce rapport m/z , il est en effet possible d'envisager un produit issu de réactions avec l'ozone, tels que le glycolaldéhyde ou l'acide acétique ([Destailats et al., 2011](#)).

Malgré la présence de ces quelques ions, le spectre de masse acquis par le HS-PTR-MS pendant le branchement de la recharge solide (Figure 32a) montre donc une faible émission d'additifs de formulation dans le compartiment air.

A l'inverse, le spectre de masse HS-PTR-MS correspondant aux émissions de la recharge liquide de transfluthrine (Figure 32b) révèle la présence de très nombreux ions,

suggérant l'émission de nombreux additifs en parallèle de la substance active. Par ailleurs, les intensités des pics mesurés montrent que des concentrations de l'ordre de plusieurs ppbv sont susceptibles d'être atteintes pour ces additifs. Ce spectre de masse correspondant à la recharge liquide témoigne donc d'une émission abondante d'additifs, tant en termes qualitatifs (nombreux ions) qu'en termes quantitatifs (intensité importante des pics), marquant ainsi une différence très nette avec la recharge solide. Plus précisément, ce spectre met en évidence l'apparition des pics quelques minutes seulement après le branchement de la prise, confirmant ainsi l'émission de ces composés par la recharge. Les ions mesurés s'étalent sur une gamme allant de m/z 40 à environ 250, et sont régulièrement espacés, suggérant une forte présence de composés contenant des chaînes carbonées saturées et insaturées.

D.1.2.2. Analyse séparative des vapeurs émises par les recharges solide et liquide

Afin d'évaluer plus précisément la complexité des formulations commerciales, une analyse qualitative des vapeurs émises pendant la première heure de branchement des recharges de transfluthrine neuves a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS/MS) (cf. B.3.1.1). Les chromatogrammes en TIC (*Total Ion Current*) de l'émission des vapeurs des recharges solides et liquides sont présentés en Figure 33a et Figure 33b respectivement.

Les chromatogrammes montrent tous deux la présence d'un pic correspondant à la substance active (transfluthrine) dont le temps de rétention (t_R) est égal à 23,17 min. En revanche, d'un point de vue qualitatif et quantitatif, des différences importantes sont observées entre ces deux chromatogrammes. D'une part, la présence d'un nombre significativement plus important de pics est notée pour le chromatogramme des émissions de la recharge liquide (Figure 33b) par rapport à celui de la recharge solide (Figure 33a), qui ne montre que quelques pics. Cette première différence confirme par conséquent la présence de très nombreux additifs émis pendant le branchement de la prise liquide alors qu'un faible nombre d'additifs est émis par la prise solide. D'autre part, l'harmonisation de l'échelle d'abondance pour les deux chromatogrammes (graphe non présenté ici) montre que les additifs sont environ 10 fois plus concentrés dans les émissions de la recharge liquide que dans celles de la recharge solide. Ainsi, l'analyse séparative par GC-MS/MS des vapeurs émises par les recharges solide et liquide confirme les observations réalisées par la mesure HS-PTR-MS.

Si on excepte la présence de pics correspondant aux composés silylés ($t_R = 9,30$ min ; 11,74 min et 14,67 min), composés caractéristiques de la phase stationnaire de la colonne chromatographique (« bleeding ») et/ou du septum, plusieurs spécificités distinctives peuvent être observés pour les recharges solide et liquide.

Recharge solide

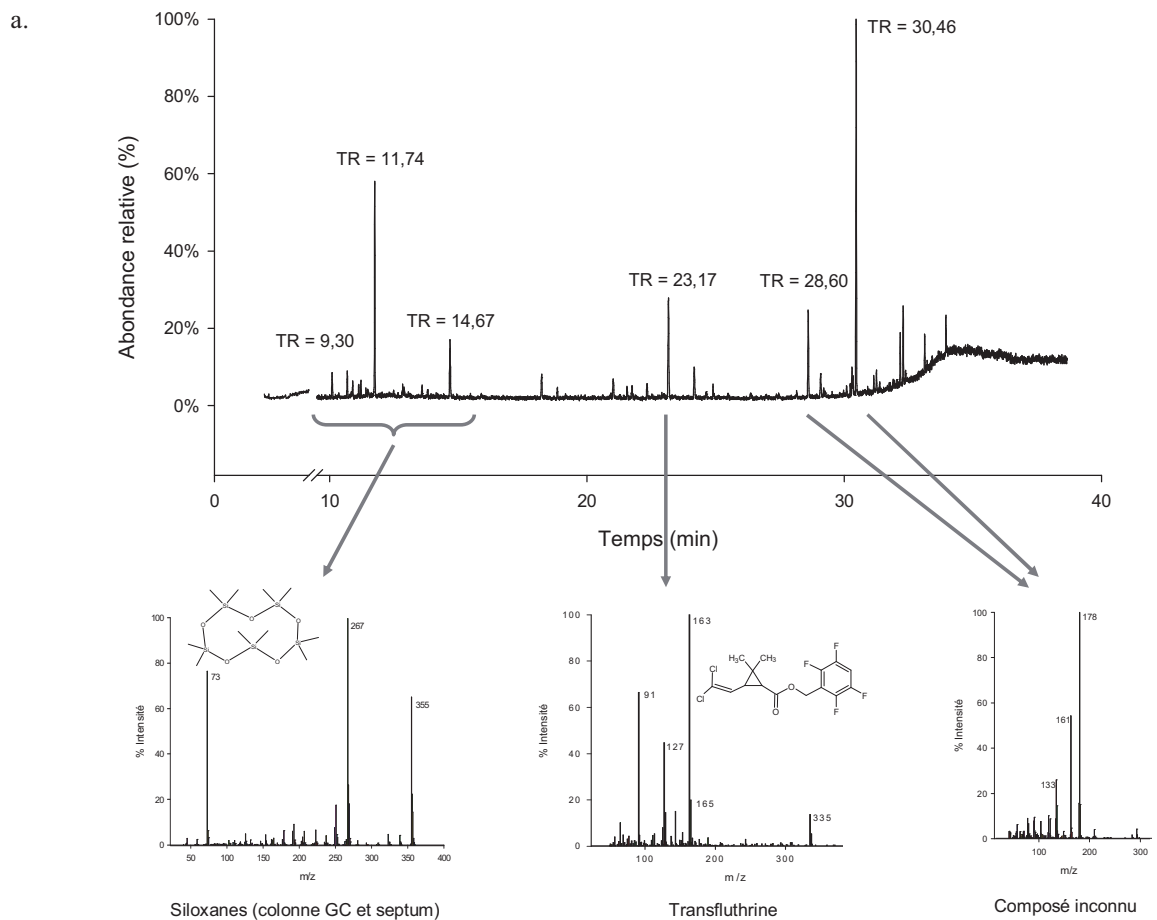
Deux pics sont particulièrement abondants dans les émissions de la recharge solide (Figure 33a) ($t_R = 28,60$ min et $30,46$ min). Ces composés, de spectres de masse similaires sont a priori peu volatils au regard de leurs temps de rétention chromatographique supérieurs à celui de la transfluthrine. En raison de la similitude de leurs spectres, on peut supposer que ces molécules appartiennent à la même famille chimique. L'extraction informatique des ions caractéristiques de ces composés dans le chromatogramme de la recharge liquide (Figure 33b) a montré que ces derniers étaient également présents pour la formulation liquide, mais dans des proportions environ 100 fois plus faibles. Par ailleurs l'analyse par GC-MS/MS des vapeurs produites par la recharge solide pendant la première heure d'émission ne permet pas de confirmer la présence de toluène, comme envisagé à partir des données HS-PTR-MS.

Recharge liquide

Plusieurs zones peuvent dans un premier temps être distinguées (Figure 33b), correspondant à de grandes familles de composés. Ainsi, de nombreux composés de la famille des monoterpènes, monoterpénols, aldéhydes, esters et phénols terpéniques, sesquiterpènes et sesquiterpénols sont observés entre 9 et 12 min, mais difficilement identifiables individuellement du fait de leurs structures très proches. Ces composés, utilisés comme agents de parfum ([Brevet Européen EP 1 509 081 B1](#)) entrent dans la composition de l'huile de citronnelle, présente dans la formulation commerciale à hauteur de 1 % d'après les indications du fabricant. Par ailleurs, de nombreux composés carbonés à longue chaîne ($> C_{10}$), ramifiés ou non, saturés ou insaturés sont présents entre 12 et 20 min. Ces composés correspondent probablement aux solvants, puisque différents brevets ([Brevets Européens EP 1 509 081 B1 et EP 0 925 717 B1](#) ; [Brevet International WO 2009/123907 A1](#)) font état d'une présence importante de composés pétroliers. Il semble enfin que l'hydroxytoluène butylé (BHT, CAS # 128-37-0), référencé comme additif de formulation dans les recharges de diffuseurs électriques insecticides par plusieurs brevets ([Brevet Européen 1 509 081 B1 et EP 0 925 717 B1 et Brevet International WO 2009/123907 A1](#)) et identifié par différents auteurs ([Noguchi et al., 2005](#)) soit observé à $t_R = 15,08$ min.

Si l'analyse qualitative des chromatogrammes ne permet évidemment pas d'identifier clairement tous les additifs de formulation présents dans les recharges solide et liquide, cette analyse montre néanmoins une différence nette entre elles. L'étude des chromatogrammes confirme ainsi les observations réalisées avec le HS-PTR-MS : la recharge solide ne semble contenir que quelques additifs alors que la recharge liquide en contient un nombre important, à des concentrations potentiellement élevées. D'un point de vue sanitaire, le consommateur est donc exposé non seulement à la substance active

insecticide, mais également à toute une gamme de produits chimiques ajoutés à la formulation commerciale, dont la plupart sont des composés organiques volatils, susceptibles d'entraîner des effets indésirables sur la santé (Nazaroff et Weschler, 2004 ; Kwon *et al.*, 2007). Par ailleurs, l'importance qualitative et quantitative de ces additifs émis par les recharges liquides contribue à cumuler l'exposition à ces types de composés, couramment utilisés dans les produits ménagers (désodorisants, produits de nettoyage, peintures...) (Nazaroff et Weschler, 2004 ; Destailats *et al.*, 2006 ; Singer *et al.*, 2006a).



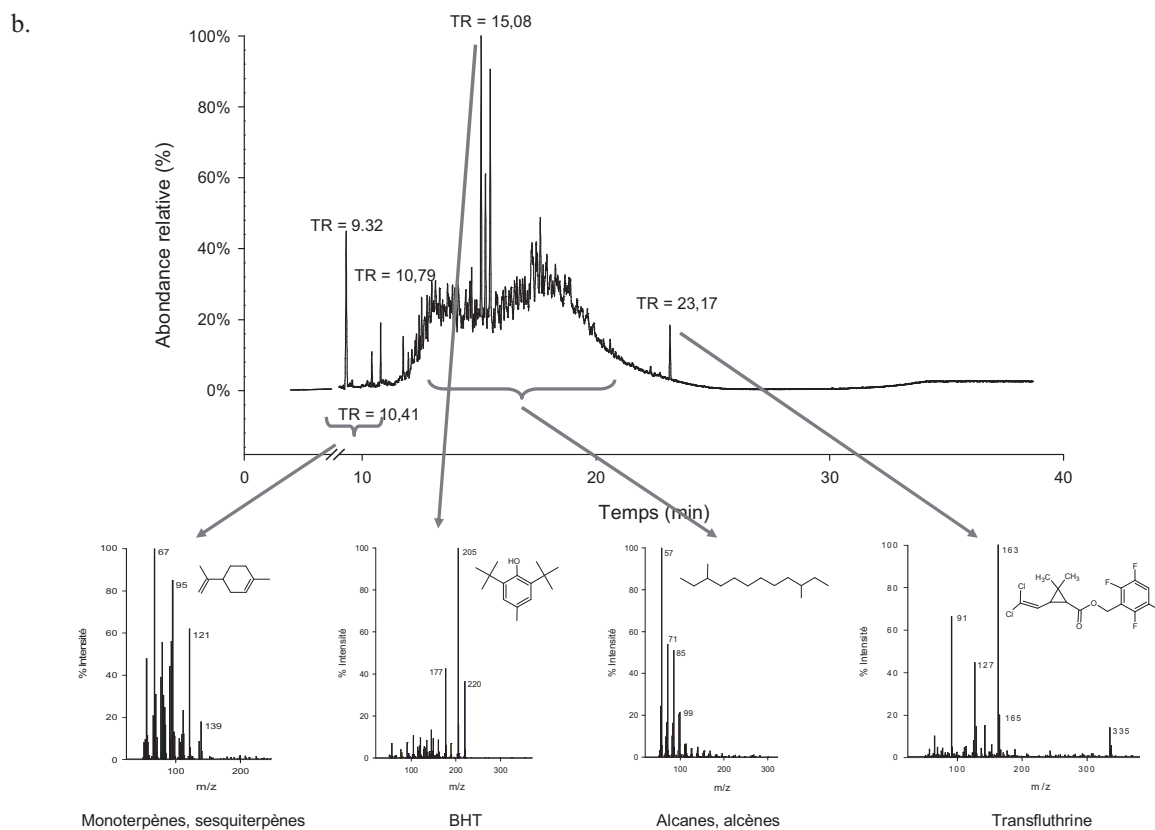


Figure 33 : Chromatogrammes en TIC (Total Ion Current) de l'émission des vapeurs des recharges solide (a) et liquide (b) de transfluthrine

D.1.2.3. Suivi des profils temporels

Le suivi de l'évolution temporelle des concentrations de certains additifs de formulation pendant le branchement des recharges insecticides est réalisé à l'aide du HS-PTR-MS utilisé en mode scan. Ce travail a été effectué avec la recharge liquide de transfluthrine (Expérience C), en raison de l'abondance qualitative et quantitative des additifs de formulation. La famille des monoterpènes est spécifiquement ciblée afin d'étudier les phénomènes cinétiques contrôlant l'évolution des concentrations de ces composés très réactifs (Figure 34).

Les monoterpènes sont détectés à m/z 137 (pic pseudo-moléculaire) et m/z 81 (principal fragment) par le HS-PTR-MS (Tani *et al.*, 2003). La très forte corrélation ($R = 0,99$, hypothèse nulle $< 10^{-5}$, $N = 210$) observée entre m/z 81 et m/z 137 lors de l'expérience C indique que les monoterpènes sont les seuls composés contribuant à ces rapports m/z . Les monoterpènes sont donc représentés dans la suite de ce chapitre par la somme de ces deux fragments, soit m/z 81+137.

L'intensité du signal m/z (81+137) augmente rapidement lorsque les prises sont branchées, puis commence à décroître dès la fin de la première heure. La décroissance s'accroît lors de l'arrêt de la prise en suivant une tendance exponentielle négative.

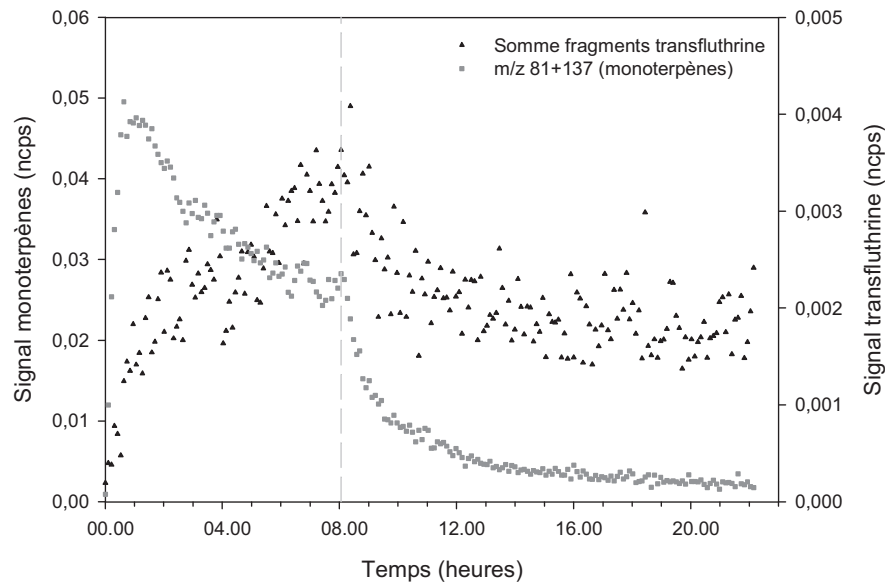


Figure 34 : Evolution temporelle des ions m/z (81+137) et de la somme des ions caractéristiques de la transfluthrine pendant l'expérience C

Le comportement temporel fondamentalement différent des monoterpènes comparé à celui de la transfluthrine suggère que des mécanismes d'élimination différents sont susceptibles d'avoir lieu pour ces deux classes de molécules. L'évolution de l'intensité du signal des ions m/z (81+137) pendant la phase de branchement des prises n'est en effet pas compatible avec une simple cinétique d'émission comme celle de la transfluthrine, contrôlée par le taux d'émission de la recharge et le taux de renouvellement d'air (cf. Eq. 2 dans Vesin *et al.*, 2013). Par ailleurs, après le débranchement de la prise, l'intensité des ions m/z (81+137) suit une décroissance dont la constante d'élimination ($0,64 \pm 0,03 \text{ h}^{-1}$) est significativement supérieure au taux de renouvellement d'air imposé pendant l'expérience C ($\text{TRA} = 0,35 \text{ h}^{-1}$). Ces résultats montrent donc que si les monoterpènes sont incontestablement éliminés de la pièce par la ventilation, ils subissent également au moins un autre mécanisme d'élimination, inexistant pour la transfluthrine. Par ailleurs, en raison du comportement temporel du signal m/z (81+137), notamment pendant la phase d'émission, il est possible d'affirmer que l'intensité de ce ou ces mécanismes d'élimination, qui perdurent pendant toute la durée des expériences (phases d'émission et de décroissance), n'est cependant pas constante au court du temps, puisque les concentrations sont décroissantes dès la première heure après le début de la phase d'émission.

Les terpènes sont connus pour réagir rapidement avec l'ozone (temps de demi-vie de l'ordre de quelques minutes à quelques jours, Atkinson et Arey, 2003), pour former des polluants secondaires, principalement des aérosols organiques secondaires (AOS) et du formaldéhyde (Atkinson et Arey, 2003 ; Lee *et al.*, 2006). Etant donné que ce type de réaction a déjà été observé dans des atmosphères intérieures (Sarwar et Corsi, 2007), il

est possible que l'évolution temporelle des concentrations des monoterpènes dans la pièce d'étude s'explique par leur consommation par réaction. L'observation détaillée des données HS-PTR-MS montre ainsi l'apparition d'un ion à m/z 31, pouvant correspondre au formaldéhyde. Ce composé pourrait en effet être le produit de réactions d'ozonolyse, puisqu'à mesure que l'intensité des ions m/z (81+137) diminue, le signal de l'ion m/z 31 augmente rapidement, selon une croissance exponentielle. Par ailleurs, même une fois les prises débranchées, l'intensité de l'ion m/z 31 continue de croître pendant plusieurs heures avant de commencer à diminuer (Figure 35). Ce profil temporel de l'ion m/z 31 permet par conséquent d'écarter l'hypothèse d'un composé émis par la recharge et suggère en revanche la formation d'un polluant secondaire. La bonne corrélation négative observée entre les signaux m/z (81+137) et m/z 31 ($R = -0,82$, hypothèse nulle $< 10^{-5}$, $N = 210$) étaye de plus cette hypothèse de relation réactif-produit entre les monoterpènes et l'ion m/z 31, même si le HS-PTR-MS n'est évidemment pas une technique d'analyse permettant une identification univoque des composés. En revanche, aucune augmentation significative des particules en suspension n'a pu être mesurée avec le SMPS.

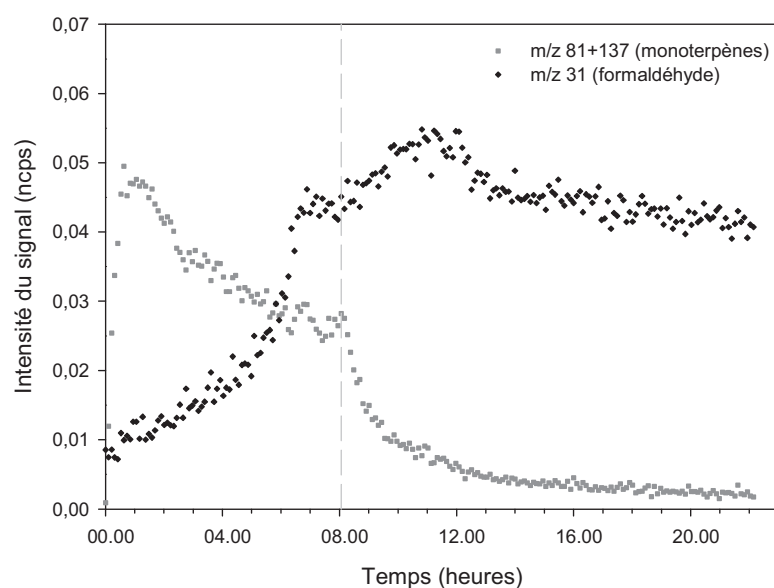


Figure 35 : Profils temporels des ions m/z (81+137) correspondant aux monoterpènes et m/z 31, correspondant potentiellement au formaldéhyde pendant l'expérience C

Ces observations et l'hypothèse d'une formation de formaldéhyde supposent donc une présence d'ozone dans la pièce pendant l'expérience C. D'après les mesures de [Nicolas \(2006\)](#) dans la pièce expérimentale de la maison MARIA, les rapports I/E (concentrations intérieures / concentrations extérieures) mesurés pour l'ozone sont de l'ordre de 0,1 pour un renouvellement d'air de $0,35 \text{ h}^{-1}$. Les concentrations extérieures d'ozone mesurées par l'association AirParif (association de surveillance de la qualité de l'air en région parisienne) au niveau de la station de Tremblay-en-France ont été utilisées dans ce travail du fait de leur similitude et de leur représentativité avec le site

de la maison MARIA (Nicolas, 2006). Lors de l'expérience C (02/06/2010), les niveaux d'ozone extérieur ont varié de $25 \mu\text{g.m}^{-3}$ pendant la nuit à $80\text{-}110 \mu\text{g.m}^{-3}$ entre 11 h et 18 h, c'est-à-dire en partie pendant l'émission et juste après le débranchement des diffuseurs. Les concentrations d'ozone dans la pièce sont donc susceptibles d'atteindre 8 à $10 \mu\text{g.m}^{-3}$, ce qui est suffisant pour initier des réactions d'ozonolyse des monoterpènes, mais également d'autres composés à chaîne carbonée insaturée.

L'évaluation quantitative du formaldéhyde à l'aide de la mesure HS-PTR-MS n'est néanmoins pas fiable (Hansel *et al.*, 1997 ; Steinbacher *et al.*, 2004 ; de Gouw *et Warneke*, 2007), en raison de sa faible affinité protonique ($711,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$) par rapport à l'eau (Czako *et al.*, 2009). Des réactions inverses de la protonation peuvent par conséquent avoir lieu, qui d'une part diminuent considérablement la sensibilité de mesure pour ce composé et d'autre part rendent la mesure extrêmement sensible à l'humidité relative (Vlasenko *et al.*, 2010). Il est par conséquent difficile d'obtenir un ordre de grandeur de la concentration de formaldéhyde présent dans la pièce par cette méthode. L'étude du comportement de l'ion m/z 31 révèle cependant que sa concentration est multipliée par 10 entre la période précédant l'épandage (bruit de fond) et le niveau maximal, probablement à cause de réactions avec des composés non seulement de la famille des monoterpènes, mais également d'autres familles contenant des groupes fonctionnels de type alcènes.

Les résultats précédents montrent qu'une formation de formaldéhyde est donc probable pendant l'application de la recharge liquide qui contient de nombreux additifs tels que des monoterpènes et des solvants contenant des liaisons carbone insaturées. Aucune formation similaire n'est observée pendant l'application de la recharge solide, ce qui tend à confirmer l'importance des additifs de formulation dans ce processus. Le formaldéhyde est un composé connu pour sa toxicité sur l'homme et ses effets néfastes pour la santé. Il a également été classé comme cancérigène avéré pour l'homme selon la classification du Centre International de Recherche sur le Cancer (IARC, 2006), c'est pourquoi sa formation pendant l'application de diffuseurs électriques d'insecticides ménagers à recharges liquides peut poser question d'un point de vue sanitaire.

D.2. Bombes aérosols

Trois sprays commerciaux (Tableau 8) ont successivement été pulvérisés dans la pièce expérimentale de la maison MARIA (Figure 22). Le suivi analytique, effectué à l'aide de l'HS-PTR-MS, du SMPS et de l'HR-ToF-AMS a été réalisé avant, pendant et après l'application des sprays commerciaux. Les mesures de la phase gazeuse et particulaire débutaient 30 minutes avant la pulvérisation, afin de mesurer le bruit de fond

atmosphérique de la pièce et se poursuivaient jusqu'à ce que le niveau de concentration revienne environ au niveau initial.

D.2.1. Mesure des différentes fractions du compartiment air

L'application par spray aérosol des substances actives insecticides et des adjuvants de formulation (agent propulseur, solvants, émulsifiants, additifs...) est réalisée dans le compartiment air sous la forme de gaz et de gouttelettes. En raison du mode d'épandage de ces sprays et de la composition chimique des formulations commerciales, impliquant des émulsifiants du type polyéthylène glycol ou polyoxyéthylène stéaryl éthers, il apparaît que la formation d'aérosols est favorisée (Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989). Immédiatement après la pulvérisation, des phénomènes de coagulation, d'évaporation, de condensation et de nucléation sont en outre susceptibles d'influencer les équilibres dynamiques de répartition entre la phase gazeuse, la phase liquide (gouttelettes) et la phase particulaire en suspension. La mesure de ces différentes fractions présentes dans le compartiment air est donc nécessaire pour réaliser une caractérisation exhaustive des épandages.

D.2.1.1. Distributions granulométriques des particules

La mesure des distributions granulométriques à l'aide du SMPS et de l'HR-ToF-AMS est basée des principes différents, conduisant par conséquent à des performances distinctes. En effet, la mesure SMPS du diamètre des particules est basée sur leur mobilité électrique, tandis que l'HR-ToF-AMS s'appuie sur leur temps de vol. Les diamètres mesurés sont donc respectivement le diamètre de mobilité électrique et le diamètre aérodynamique, dont la relation est explicitée dans l'Equation (7). Des différences de performances en termes d'efficacité de transmission et de gammes de taille mesurées sont également observées entre ces appareils.

Le SMPS mesure les particules dont les diamètres sont compris entre 11,1 et 1083,3 nm, en balayant 44 canaux de taille, correspondant à des mobilités électriques différentes. La distribution granulométrique fournie par le SMPS est donc discrète. Il existe par conséquent une courbe d'efficacité de transmission pour chacun de 44 canaux de taille, de type distribution normale, centrée sur le diamètre mesuré pour lequel la transmission est de 100 %. Le diamètre de coupure supérieur du SMPS est donc supérieur à la valeur mesurée par le dernier canal, soit 1083,3 nm. La gamme de taille des particules mesurées à l'aide du SMPS est donc $[D_{\text{mob}} = 11,1-1083,3 \text{ nm}]$, avec une efficacité de transmission égale à 100 % sur cet intervalle (Figure 36). En termes de diamètre aérodynamique, l'intervalle de mesure du SMPS est $[15,3-1490,6 \text{ nm}]$.

En ce qui concerne la gamme de taille des particules mesurées par l'HR-ToF-AMS, celle-ci est conditionnée par l'efficacité de transmission des lentilles aérodynamiques situées à l'entrée de l'appareil. En théorie, l'HR-ToF-AMS mesure les particules comprises entre 50 et 1000 nm (cf. B.2.2). En pratique, la courbe expérimentale de transmission montre que cet appareil mesure les particules sur l'intervalle $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$, avec un diamètre de coupure, correspondant au diamètre pour lequel la transmission est de 50 %, autour de 470 nm (cf. B.2.2). Suivant le mode de mesure utilisé, il est possible de corriger les données brutes de la transmission. Ainsi, en mode PToF, les données peuvent être corrigées de la transmission tandis qu'en mode MS, les mesures ne peuvent pas l'être. Il convient donc de considérer les performances suivantes pour l'HR-ToF-AMS : en mode PToF corrigé, la gamme de taille des particules mesurées est $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$ avec une efficacité de transmission corrigée à 100 %, alors qu'en mode MS, la gamme de taille est $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$, avec un diamètre de coupure à 470 nm (Figure 36).

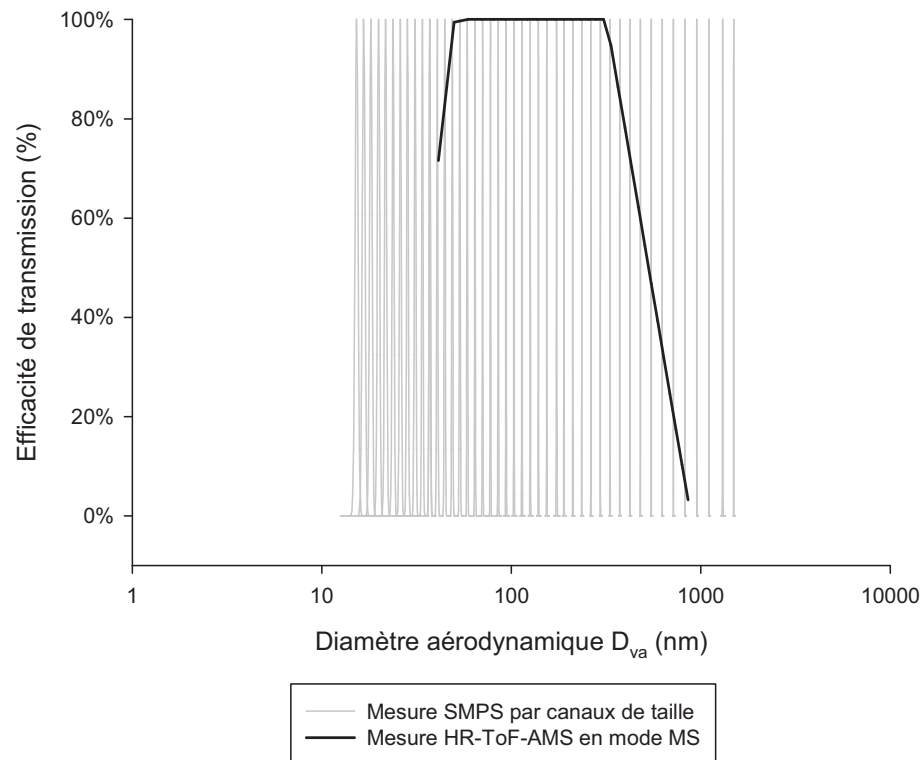


Figure 36 : Comparaison des gammes de taille de particules mesurées à l'aide du SMPS et de l'HR-ToF-AMS

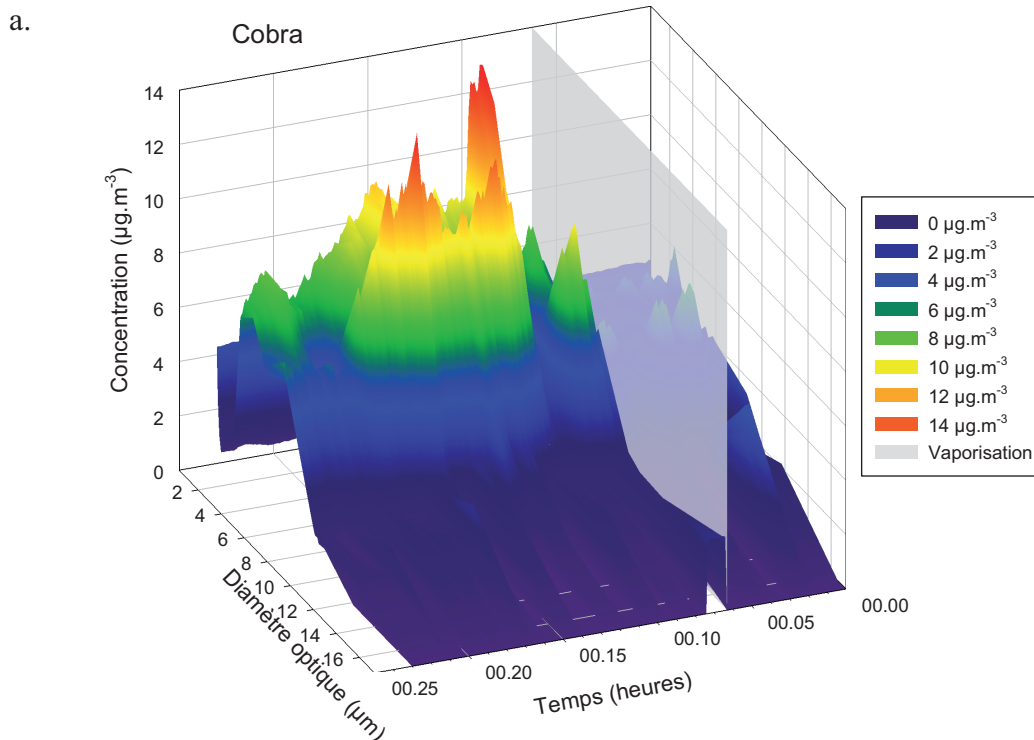
Les mesures SMPS et HR-ToF-AMS en mode PToF corrigé réalisées lors de l'application des sprays commerciaux permettent par conséquent de visualiser les particules avec 100 % d'efficacité sur la gamme de taille $[D_{mob} = 11,1-1083,3 \text{ nm}]$ pour le SMPS et $[D_{va} = 50-855 \text{ nm}]$ pour l'HR-ToF-AMS. Il apparaît néanmoins dans la littérature que la distribution granulométrique des aérosols provenant de sprays insecticides commerciaux est centrée autour de diamètres largement supérieurs à 1 μm ,

couvrant une gamme de diamètres compris entre 3 et 60 μm (Matoba *et al.*, 1993 ; Géhin *et al.*, 2008 ; Berger-Preiss *et al.*, 2009 ; Delmaar et Bremmer, 2009 ; Leva *et al.*, 2009). Il est par conséquent probable que le SMPS et l'HR-ToF-AMS ne permettent de mesurer qu'une fraction de la totalité des aérosols épanchés pendant la pulvérisation.

Mesure OPC

Une mesure réalisée à l'aide d'un compteur optique de particules sur une gamme de taille comprise entre 0,3 et 20 μm (OPC, PDM 1-108, Grimm Aerosol Technik), non présent lors de la campagne de mesures dans la maison MARIA, a donc été réalisée ultérieurement lors de l'épandage des aérosols commerciaux en laboratoire. La validité de cette mesure peut évidemment être remise en cause par le fait que celle-ci n'ait été effectuée ni dans la même pièce, ni simultanément aux autres mesures. Les résultats de cette technique sont donc présentés à titre informatif, pour étayer et compléter les données acquises par le SMPS et l'HR-ToF-AMS pendant la campagne.

L'évolution des concentrations mesurées par l'OPC pour chaque classe de particules en fonction du temps est présentée en Figure 37. Cette représentation permet ainsi de visualiser l'évolution temporelle des distributions granulométriques pour les différents sprays.



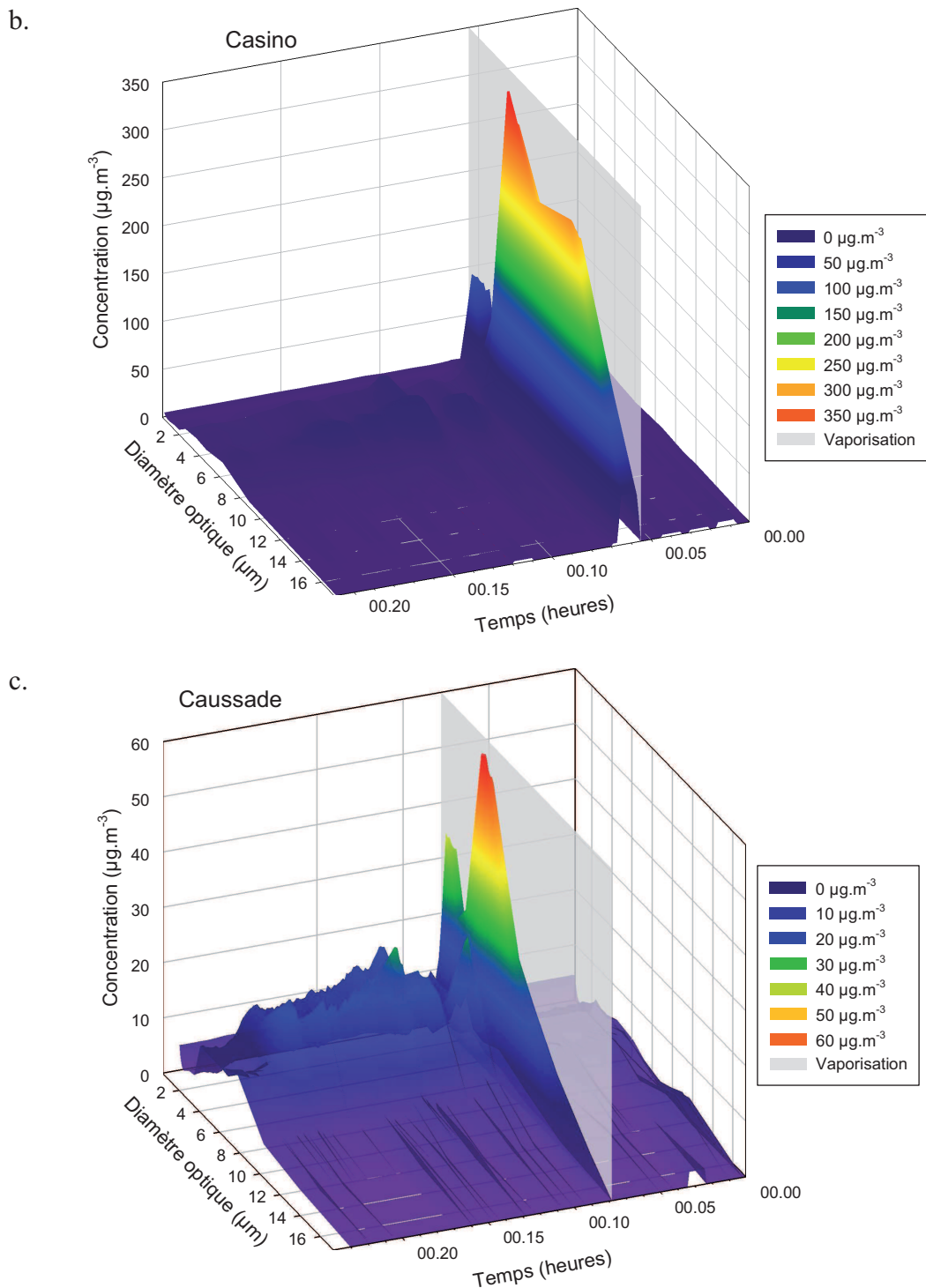


Figure 37 : Evolution de la concentration mesurée par l'OPC pour chaque taille de particules en fonction du temps pour les sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)

Les sprays Casino et Caussade montrent un pic de concentration marqué, immédiatement après la pulvérisation, suivi d'une décroissance très rapide dès la première minute qui suit l'épandage. Le spray Cobra met au contraire en évidence un comportement particulier puisque l'évolution de sa distribution granulométrique est très bruitée. Le profil temporel des concentrations suite à l'épandage du spray Cobra ne

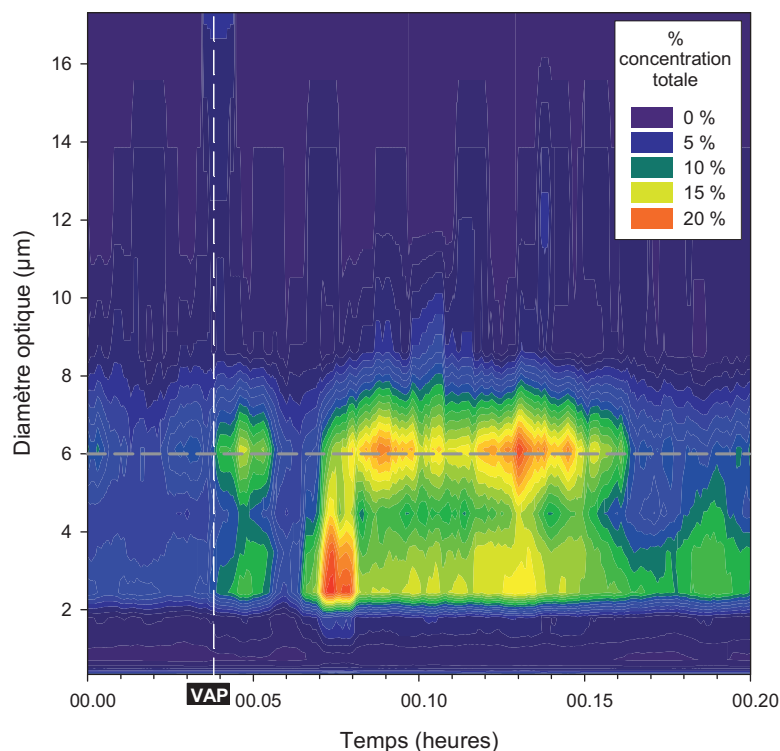
semble en effet pas décrire le comportement classique des concentrations à la suite de l'épandage d'un produit par pulvérisation (Delmaar *et al.*, 2005). Il est probable que les conditions initiales de la pièce expérimentale ont perturbé l'épandage de ce spray et la mesure des concentrations résultantes, notamment en raison d'un bruit de fond élevé et d'une remise en suspension de poussières. Il est par conséquent difficile de conclure quant au comportement dynamique des particules à partir de ces mesures particulières.

Les mesures réalisées à l'aide de l'OPC montrent que la proportion en masse des particules épandues par les sprays est majoritaire pour les particules de diamètre compris entre 2 et 10 μm . Ainsi, pour les sprays Cobra et Caussade, la fraction en masse des particules de diamètre supérieur à 10 μm n'excède pas 6 et 8 % respectivement. En revanche, le spray Casino montre une contribution plus importante des particules de diamètre supérieur à 10 μm , puisqu'elles peuvent représenter jusqu'à 30 % de la masse totale en particulier lors des deux premières minutes suivant l'épandage. Au-delà de ces 2 minutes, la proportion de ces particules n'excède cependant pas 9 %.

Afin de déterminer plus précisément le diamètre modal des aérosols épandus, la proportion en masse de chaque classe de taille au regard de la concentration massique totale mesurée à chaque instant est tracée en fonction du temps (Figure 38).

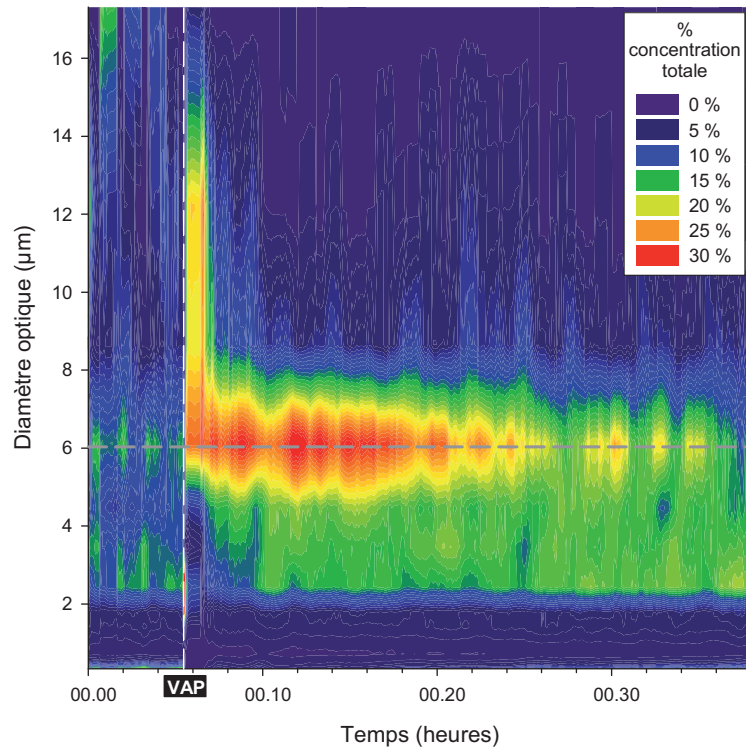
a.

Cobra



b.

Casino



c.

Caussade

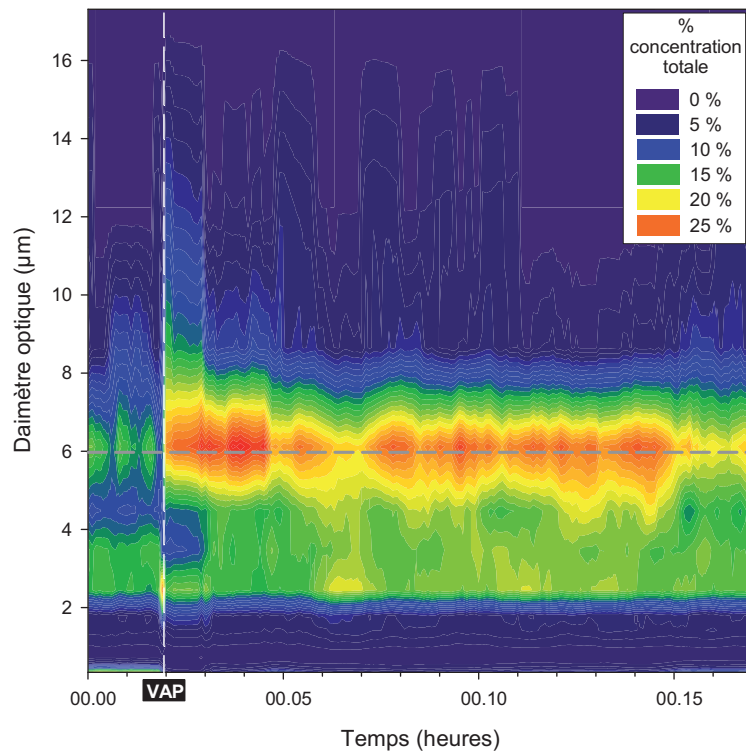
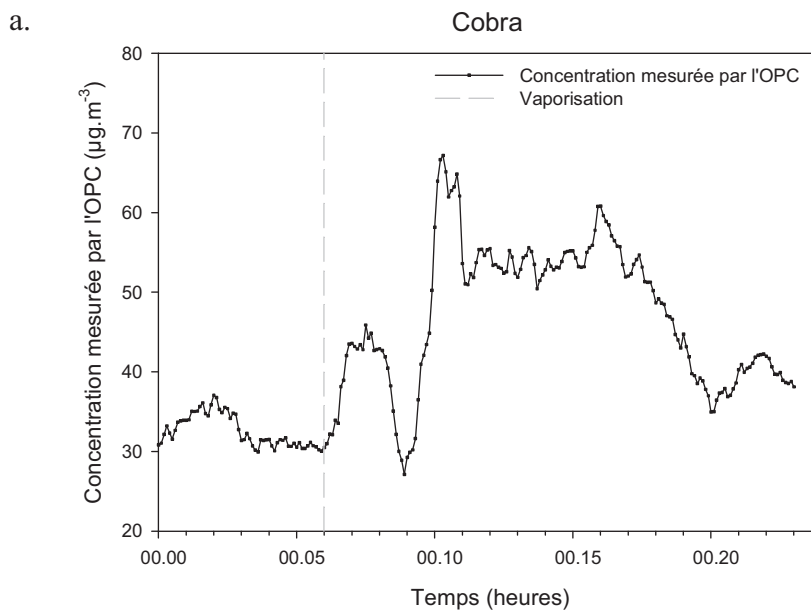


Figure 38 : Evolution de la proportion en masse de chaque classe de taille d'aérosols au regard de la concentration massique totale épandue en fonction du temps, pour les sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)

L'étude des données mesurées par l'OPC révèle dans un premier temps que le diamètre modal des distributions est situé entre 5,0 et 7,5 μm pour les sprays Casino et Caussade (moyenne géométrique à 6,1 μm). D'autre part, l'étude des données mesurées par l'OPC pour le spray Cobra montre que le diamètre modal de la distribution granulométrique des particules se situe près de 60 % du temps entre 5,0 et 7,5 μm (moyenne géométrique à 6,1 μm) et plus de 40 % du temps du temps entre 2,0 et 3,0 μm (moyenne géométrique 2,4 μm). Si ces résultats semblent donc indiquer la présence d'une distribution bimodale pour le spray Cobra, il est néanmoins probable que ces mesures reflètent plutôt un problème d'ordre expérimental, qui empêche de conclure avec certitude.

De tels diamètres, d'un ordre de grandeur similaire aux données trouvées dans la littérature, ne permettent donc ni à l'HR-ToF-AMS ni au SMPS de réaliser une mesure quantitative des aérosols épanchés.

L'étude de l'évolution des concentrations massiques totales en fonction du temps (Figure 39) permet par ailleurs d'évaluer en première approche les pics de concentration des particules comprises entre 0,3 et 20 μm ainsi que les phénomènes majeurs d'élimination des particules du compartiment air.



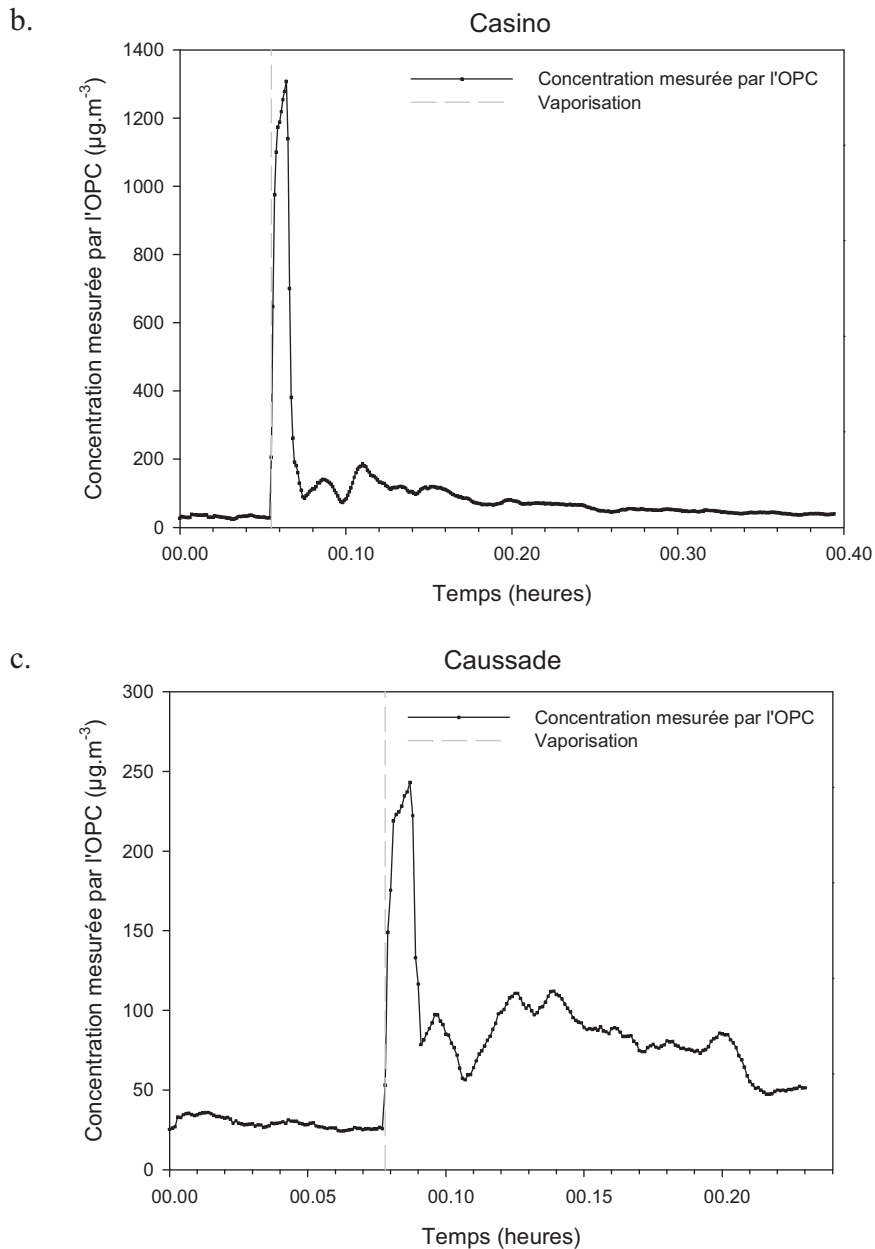


Figure 39 : Evolution temporelle de la concentration massique totale mesurée par l'OPC sur la gamme de diamètre $0,3-20 \mu\text{m}$ pendant l'épandage des sprays Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)

De même que pour les distributions granulométriques, le spray Cobra montre une évolution temporelle peu conforme aux épandages des sprays Casino et Caussade, probablement en raison de fortes perturbations dans la pièce de mesure au moment de la pulvérisation. Notamment l'absence de pic de concentration immédiatement après la pulvérisation conduit à se demander si la pulvérisation a été correctement réalisée ou si seul le gaz porteur a été libéré dans l'atmosphère.

En revanche, en ce qui concerne l'évolution temporelle de la concentration pour les sprays Casino et Caussade, ceux-ci montrent une décroissance très forte et rapide, suivie d'une période où les concentrations décroissent plus lentement en oscillant, probablement en raison de phénomènes de remise en suspension des particules. Dans la minute qui suit le pic de concentration, une réduction des concentrations de l'ordre de 90 % et 60 % est respectivement observée pour les sprays Casino et Caussade. Plusieurs phénomènes sont susceptibles d'être à l'origine de cette décroissance :

- Le renouvellement d'air, même s'il n'était pas contrôlé lors de ces expériences, joue un rôle non négligeable dans l'élimination des particules (Koutrakis *et al.*, 1992 ; Géhin *et al.*, 2008). Il ne peut en revanche pas expliquer à lui seul une élimination aussi importante. Des TRA de 160 h^{-1} et 55 h^{-1} respectivement, seraient en effet nécessaires pour permettre les décroissances observées expérimentalement, ce qui est en pratique impossible. Par ailleurs, les conditions habituelles de ventilation en milieu résidentiel, généralement de l'ordre de $0,5$ à 1 h^{-1} (Indoor Air Quality Handbook, 2001) ne permettrait de faire décroître la concentration en particules que d'environ 0,8-1,7 % en 1 minute ;
- Le sédimentation des particules, dont la vitesse dépend de la taille, est également un phénomène qui peut être à l'origine de la décroissance des concentrations (Thatcher *et al.*, 2002). Néanmoins, différentes études ont montré que les taux de dépôt des particules dont les diamètres sont compris entre 10 nm et $10 \mu\text{m}$ n'excèdent pas 6 h^{-1} (He *et al.*, 2005), ce qui correspond au maximum à une réduction des concentrations de l'ordre de 10 % en 1 minute. La décroissance observée expérimentalement ne peut donc pas s'expliquer uniquement par ce phénomène.
- Le changement de phase ou l'évaporation des gouttelettes formées pendant la pulvérisation est en revanche susceptible d'être un phénomène significatif d'élimination des particules (Chen *et al.*, 2010). Les formulations commerciales sont en effet principalement constituées d'eau et de solvants, qui sont pour la plupart des COV (Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989), susceptibles de se volatiliser à température ambiante et à pression atmosphérique. Une évaporation totale ou partielle des gouttelettes formées pendant la pulvérisation est donc probable dans les minutes qui suivent l'épandage (Matoba *et al.*, 1995 ; Delmaar et Bremmer, 2009 ; Chen *et al.*, 2010). Cette phase d'évaporation très rapide des gouttelettes entraîne par conséquent une décroissance importante de la concentration particulaire totale. En effet, les plus grosses gouttelettes contribuent très significativement à la concentration des particules en masse, car celle-ci est proportionnelle au cube

du rayon des particules considérées. D'un point de vue sanitaire, cette élimination des gouttelettes n'offre néanmoins pas d'avantage puisque l'exposition aux solvants peut se faire ultérieurement par l'inhalation des vapeurs. Dans le cas d'une évaporation partielle, il est probable que les particules résultantes, de diamètre plus petit (Matoba *et al.*, 1995 ; Delmaar et Bremmer, 2009), soient des particules plus concentrées en pesticide, puisque la pression de vapeur de ces COSV ne leur permet pas de passer en phase gazeuse à température ambiante. On ne peut cependant pas affirmer que ce phénomène d'évaporation entraîne un glissement de la distribution granulométrique vers des particules de diamètre plus petit car on constate que le diamètre modal de la distribution en masse reste centré autour de 6,1 μm (Figure 38).

La caractérisation à l'aide de l'OPC des particules épandues par les sprays commerciaux montre dans un premier temps que les distributions granulométriques des particules sont centrées autour d'un diamètre de l'ordre de 6 μm , relativement constant dans les minutes qui suivent l'épandage. D'après les profils temporels de concentration en particules, il est par ailleurs probable qu'une fraction importante des gouttelettes s'évapore totalement ou partiellement dans les premières minutes après l'épandage. D'un point de vue métrologique, il ne semble donc pas essentiel de mesurer les plus grosses particules ($> 10 \mu\text{m}$), car leur contribution à la masse totale de composé épandu décroît très vite du fait de l'évaporation. En revanche, il apparaît nécessaire, afin d'évaluer la distribution dans sa globalité et de réaliser une mesure quantitative, de mesurer les particules jusqu'à 10 μm . Les mesures SMPS et HR-ToF-AMS en mode PToF corrigé, pour lesquelles les gammes de taille de particules mesurées sont respectivement de [$D_{\text{mob}} = 11,1-1083,3 \text{ nm}$] et [$D_{\text{va}} = 50-855 \text{ nm}$] ne permettent donc de visualiser qu'une partie de la distribution.

Mesures SMPS et HR-ToF-AMS

Les mesures réalisées dans la chambre expérimentale de la maison MARIA à l'aide du SMPS et de l'HR-ToF-AMS en mode PToF corrigé permettent d'observer dans un premier temps l'évolution temporelle des distributions granulométriques sur l'ensemble de la gamme de taille mesurée par ces appareils, pour le spray Cobra (Figure 40), le spray Casino (Figure 41) et le spray Caussade (Figure 42). Dans le cas du spray Caussade, la mesure SMPS du premier réplikat (a.1.) étant aberrante, elle n'a pas été incluse. Ces résultats montrent que les deux méthodes de mesure fournissent des données relativement cohérentes, en dépit de principes de mesure et de performances différents.

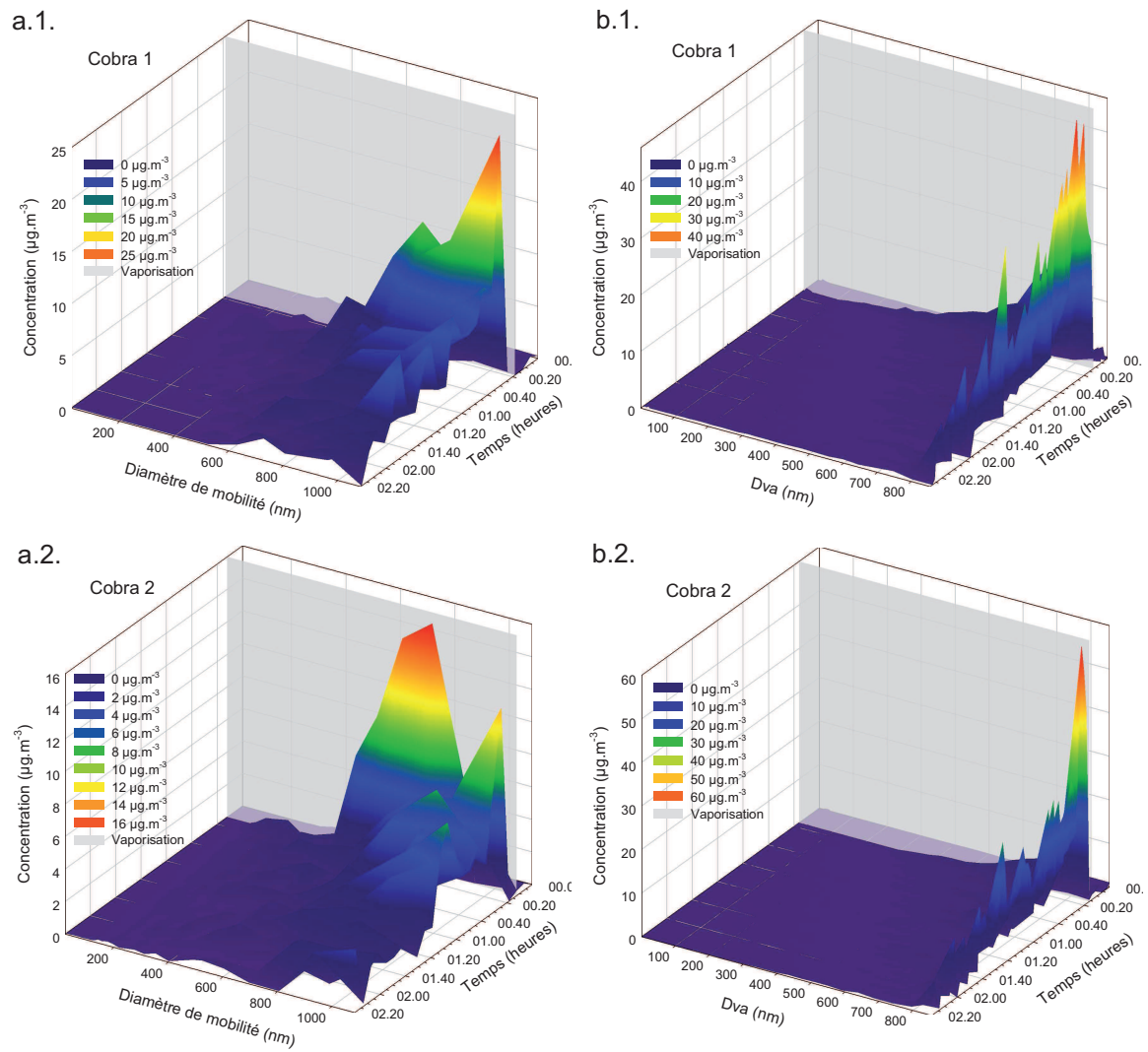


Figure 40 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Cobra (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)

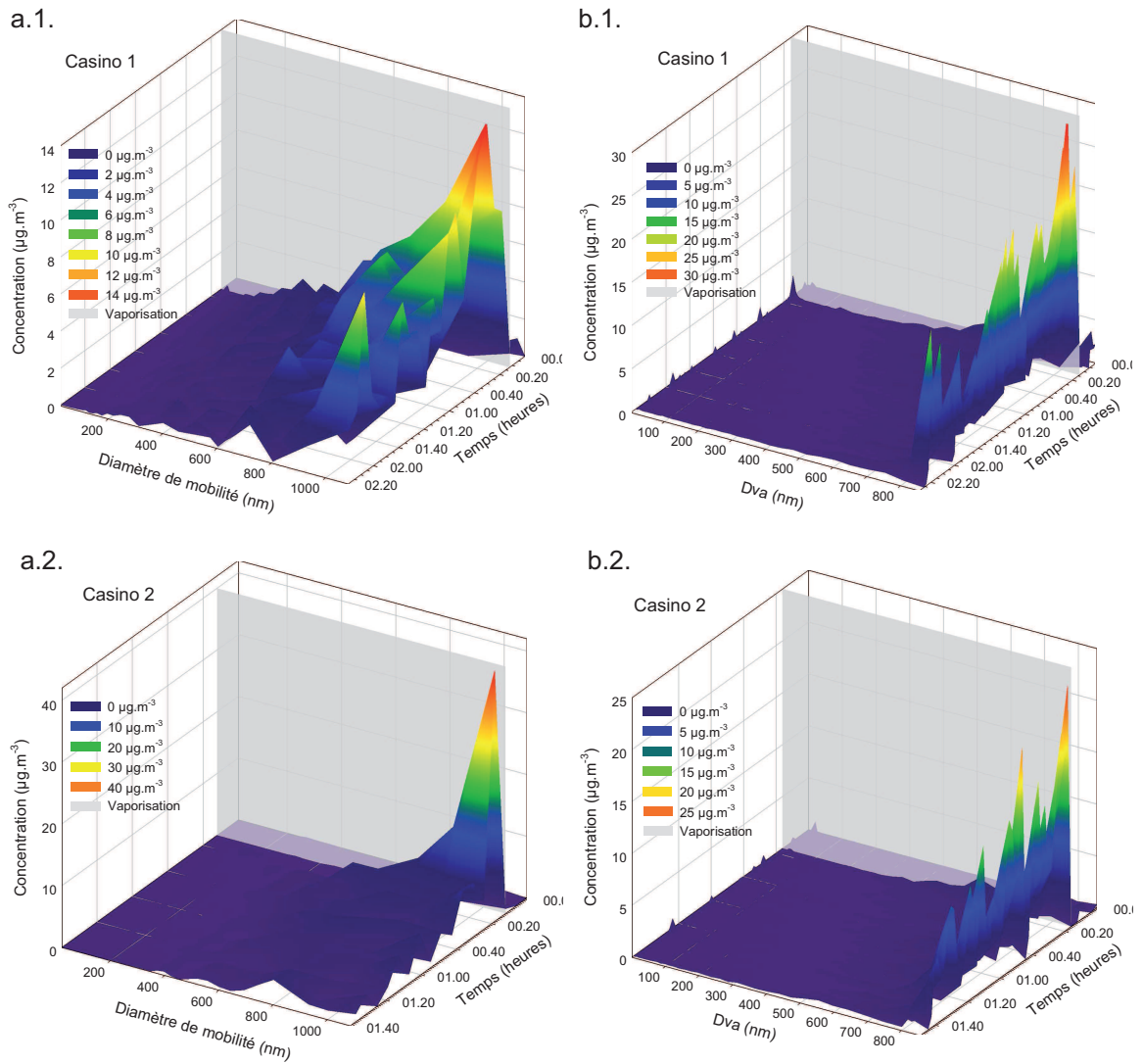


Figure 41 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Casino (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)

Mesure SMPS aberrante

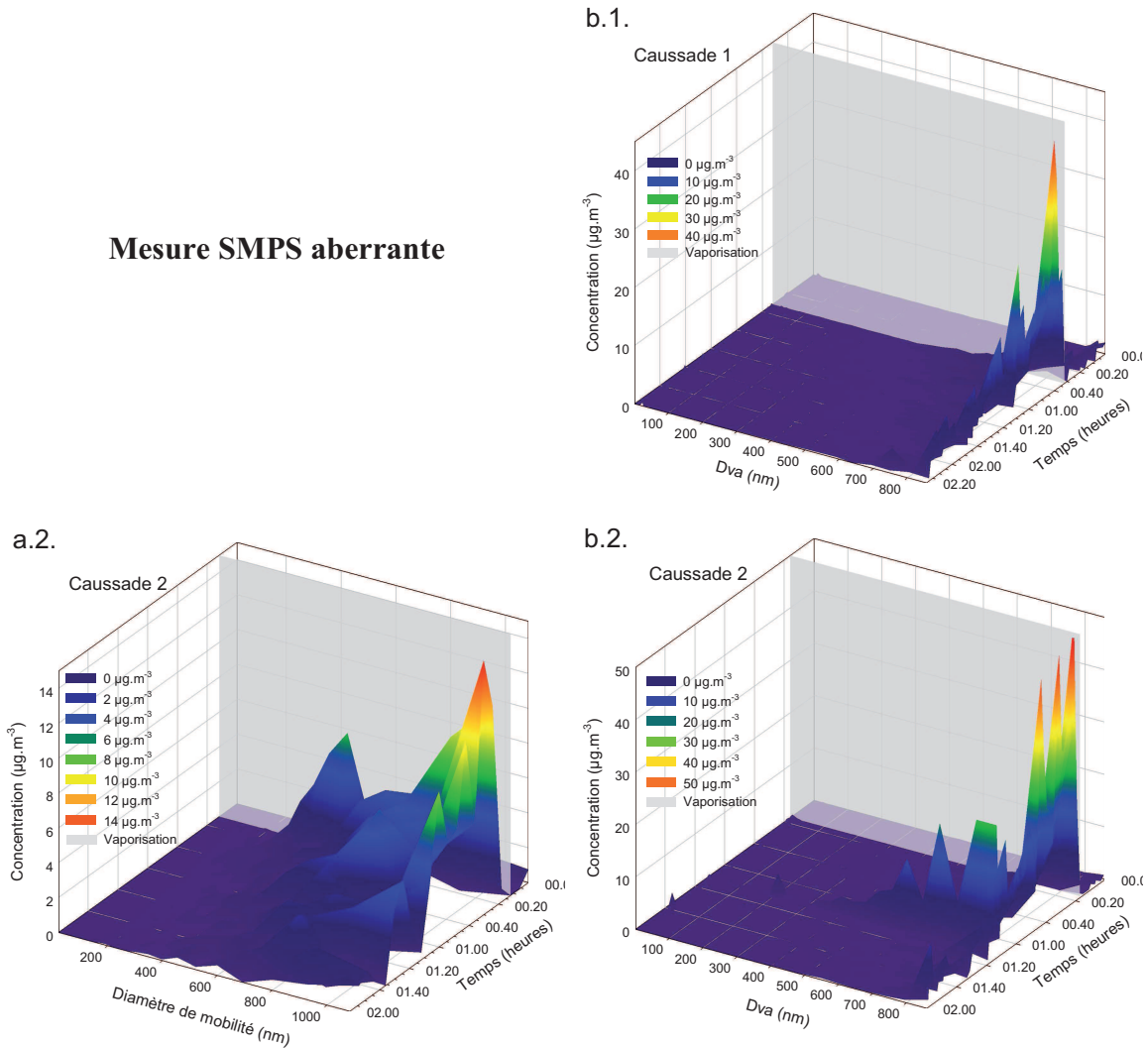


Figure 42 : Evolution temporelle de la distribution granulométrique du spray Caussade (réplicats 1 et 2) mesuré par le SMPS (a.) et l'HR-ToF-AMS (b.)

Les mesures HR-ToF-AMS et SMPS montrent que les distributions granulométriques en masse des aérosols épanchés par les sprays commerciaux sont très déplacées vers les particules de diamètre supérieur à 500 nm. Sur l'intervalle $[D_{\text{mob}} = 11,1-1083,3 \text{ nm}]$, les données SMPS indiquent en effet que plus de 60 % de la masse des particules mesurées après l'épandage est associée à des aérosols de diamètre supérieur à 500 nm. Les données mesurées par l'OPC indiquent également que la fraction mesurable par l'HR-ToF-AMS et le SMPS correspond en moyenne à 20 % de la masse totale des particules présentes dans la pièce.

Ainsi, les mesures de concentration massique réalisées à l'aide du SMPS et de l'HR-ToF-AMS confirment que les gammes de diamètre mesurées par ces appareils ne coïncident pas exactement avec les distributions des particules épanchées.

D.2.1.2. Etude de la phase gazeuse

Parallèlement à la mesure de la phase particulaire, un suivi en ligne de l'évolution des concentrations des substances actives et des additifs de formulation en phase gazeuse est réalisé à l'aide de l'HS-PTR-MS. Cette mesure a pour but de comprendre la distribution entre les phases gazeuse et particulaire des substances actives et des additifs de formulation lors de l'épandage de chaque spray.

Substances actives. En s'appuyant sur les travaux réalisés pour la mesure des pyréthrinoïdes à l'aide du HS-PTR-MS (Vesin *et al.*, 2012), les molécules protonées (MH^+) de perméthrine (m/z 332), de cyperméthrine (m/z 391), de tétraméthrine (m/z 416) et de PBO (m/z 339) ont été suivies en continu pendant les expériences. Aucune variation significative du signal n'a néanmoins été enregistrée pour ces ions. En ce qui concerne les trois molécules pyréthrinoïdes, ces observations sont cohérentes avec les résultats du développement de la méthode d'analyse par HS-PTR-MS. En effet, il n'avait pas été possible de mesurer la tétraméthrine en laboratoire, en raison de sa pression de vapeur trop faible, conduisant à une concentration saturante en phase gazeuse de $0,38 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Vesin *et al.*, 2012). L'analyse par le HS-PTR-MS de la perméthrine et de la cyperméthrine, qui n'avait pas été testée, est probablement compromise par leurs pressions de vapeur, inférieures à celle de la tétraméthrine (Tableau 4), conduisant à des concentrations saturantes en phase gazeuse de $0,16 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ et $0,003 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectivement, trop faibles pour être détectées par le HS-PTR-MS. En revanche, l'absence de signal à m/z 339 pour le PBO, dont la concentration saturante en phase gazeuse est pourtant de $74 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ à 25°C , est probablement due à une fragmentation trop importante.

Afin de confirmer ces observations, une étude de l'espace de tête des sprays aérosol par GC-MS/MS (cf. B.3.1.2) a mis en évidence l'absence des molécules pyréthrinoïdes de la phase gazeuse, confortant ainsi les résultats de la campagne de mesures. Le PBO, pourtant plus volatil, n'a également pas été détecté lors de l'analyse de l'espace de tête. Il est probable que la polarité importante du PBO contraint cette espèce à rester dans la solution, constituée majoritairement d'eau et de solvants (Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989). Les molécules de PBO restent donc dans le liquide et ne sont pas mesurées dans l'analyse de l'espace de tête. A la fois les propriétés physico-chimiques des espèces et le mode d'épandage sous la forme de gouttelettes favorisent donc la présence des substances actives exclusivement sous la forme d'aérosols.

Additifs de formulation. L'étude des autres ions montre en revanche l'apparition de nombreux composés en phase gazeuse dans les minutes qui suivent la pulvérisation, confirmant ainsi l'hypothèse d'une évaporation importante des gouttelettes émises par les sprays commerciaux. D'après une évaluation simplifiée des concentrations,

l'ensemble des additifs peut ainsi atteindre des niveaux de quelques ppm suite à la pulvérisation des sprays. Etant donné que le HS-PTR-MS n'est pas une technique séparative, il est en revanche difficile d'estimer l'importance qualitative de ces additifs de formulation. L'analyse par GC-MS/MS en TIC (*Total Ion Current*) de l'espace de tête des sprays commerciaux permet toutefois d'identifier certains additifs ou familles d'additifs présents (Figure 43).

Les chromatogrammes des trois sprays étudiés montrent d'importantes similitudes. En effet, ceux-ci montrent un pic très intense à des temps de rétention faibles, de l'ordre de 1 à 2 minutes. D'après le spectre de masse de ce pic, il s'agit du butane, utilisé comme agent propulseur ([Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989](#)). Des hydrocarbures insaturés sont également visibles entre 4 et 15 minutes pour l'ensemble des chromatogrammes. Ces solvants, qui permettent de dissoudre la ou les substances actives, sont des composés légers de type alcanes C₁₋₁₀ ramifiés ou non ([Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989](#)). Enfin, des monoterpènes, tels que le limonène, utilisés comme parfums, ont des temps de rétention de l'ordre de 7 min.

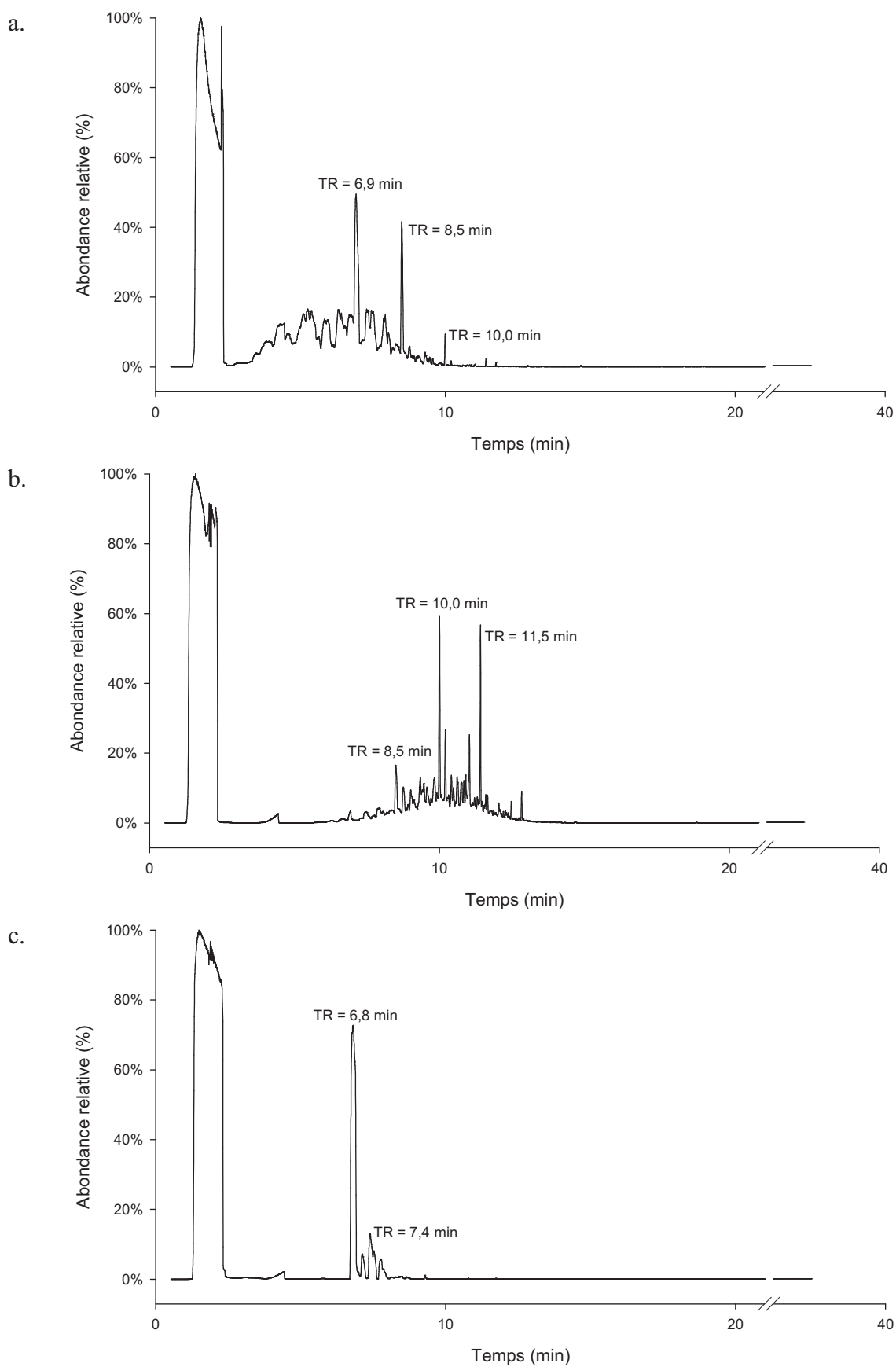


Figure 43 : Chromatogrammes en TIC (Total Ion Current) correspondant à l'analyse de l'espace de tête des sprays commerciaux Cobra (a.), Casino (b.) et Caussade (c.)

La composition des sprays étudiés est donc relativement simple et similaire d'un produit à l'autre. Outre la ou les substances actives, non visibles dans l'espace de tête, mais détectées lors de l'analyse des solutions (cf. C.4.2.2), ce sont principalement les agents propulseurs (butane) ainsi que des solvants à base d'hydrocarbures insaturés, à chaîne linéaire ou ramifiée, et des agents de parfum, qui sont observés pour ces sprays commerciaux, à des concentrations en phase gazeuse qui peuvent néanmoins être significatives.

D.2.2. Profils cinétiques de concentration des particules

L'étude approfondie des profils cinétiques et du comportement dynamique des particules suite à l'épandage des sprays commerciaux est réalisé dans les parties suivantes à partir des fractions mesurées par le SMPS et l'HR-ToF-AMS en mode MS. En termes de gamme de taille, l'intervalle mesuré par le SMPS est [$D_{\text{mob}} = 11,1 - 1083,3 \text{ nm}$] avec une efficacité de 100 % tandis que pour l'HR-ToF-AMS, l'intervalle correspond à [$D_{\text{va}} = 50 - 855 \text{ nm}$] avec un diamètre de coupure à 470 nm.

Ces données permettent notamment d'analyser les caractéristiques des cinétiques d'élimination des aérosols épandus dans la pièce : temps de demi-vie et mécanismes d'élimination. D'un point de vue sanitaire, il est en effet crucial de déterminer les durées potentielles d'exposition des occupants suite à la pulvérisation d'un spray insecticide commercial. Par ailleurs, la connaissance des phénomènes d'élimination permet de déterminer les paramètres décisifs permettant d'améliorer la qualité de l'air intérieur suite à l'application de sprays.

D.2.2.1. Mécanismes d'élimination des particules

La décroissance de concentration des particules épandues dans la pièce peut être modélisée en considérant l'ensemble des mécanismes pouvant donner lieu à des variations de concentration. Dans un premier temps, il convient de distinguer les mécanismes qui agissent comme des puits (élimination définitive ou temporaire, tels que le renouvellement d'air et le dépôt de particules) de ceux qui agissent comme des sources, indépendamment de l'étape de pulvérisation (remise en suspension des particules déposées, nucléation...) (Hussein *et al.*, 2005).

Les phénomènes de renouvellement d'air et de dépôt des particules sur les surfaces de la pièce sont des mécanismes d'élimination significatifs (Matoba *et al.*, 1995 ; He *et al.*, 2004 ; Manoukian *et al.*, 2012) dont la contribution dépend directement de la concentration en particules dans la pièce. En ce qui concerne le processus de dépôt des particules sur les surfaces disponibles d'une pièce, les différentes études s'accordent sur la corrélation existant entre la vitesse de dépôt des particules et le diamètre de celles-ci

(Lai et Nazaroff, 2000 ; Lai, 2002 ; He *et al.*, 2005). Ainsi, cette vitesse est plus importante pour les particules en mode nucléation (mode à 0,1 µm) en raison de leur diffusion brownienne et pour les grosses particules de diamètre supérieur à 2 µm, du fait d'un dépôt par gravitation (Nazaroff, 2004). Afin de réaliser un bilan dynamique de concentration rigoureux, tenant compte de la distribution en taille des particules, il est donc nécessaire de considérer les variations de concentration sur chaque intervalle de diamètre $[d - d+dd]$, où d est le diamètre de la particule considérée (nm).

Les effets de la remise en suspension des particules déposées ou de la nucléation peuvent également être pris en compte par des termes d'émission (Theerachaisupakij *et al.*, 2003 ; Hussein *et al.*, 2006). Par ailleurs, il est possible d'introduire une description modélisant les effets de la coagulation (Géhin *et al.*, 2008). La variation de concentration due à la coagulation de particules est alors composée de deux termes. Le premier terme prend en compte l'augmentation de la concentration en particules en raison la coagulation de deux particules de diamètre plus petit, qui en forment une nouvelle dont le diamètre est situé sur l'intervalle considéré $[d - d+dd]$. Le second terme permet de considérer la perte des particules dont le diamètre est situé sur l'intervalle $[d - d+dd]$, en raison de leur coagulation avec d'autres particules (Hussein *et al.*, 2005). Enfin, les effets des changements de phase sur la concentration en particules peuvent également être pris en compte dans la modélisation (Matoba *et al.*, 1995). Il s'agit des phénomènes de condensation ou d'évaporation, qui permettent à des particules d'atteindre l'intervalle de diamètre $[d - d+dd]$ ou de disparaître de cet intervalle (Hussein *et al.*, 2005).

Le bilan dynamique de concentration en fonction du temps et sur un intervalle de diamètre $[d - d+dd]$ peut donc être décrit par l'Equation (16), en supposant que l'air de la pièce est parfaitement homogène et que l'émission des particules par les sprays est instantanée :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 C_{int}}{\partial t \cdot \partial \log(d)} = & -k_{AER} \frac{\partial C_{int}}{\partial \log(d)} - k_{dépôt}^d \frac{\partial C_{int}}{\partial \log(d)} + P \cdot k_{AER} \cdot \frac{\partial C_{ext}}{\partial \log(d)} \\ & + \frac{\partial J_{nucl}}{\partial \log(d)} + \frac{\partial J_{coag}}{\partial \log(d)} + \frac{\partial J_{cond}}{\partial \log(d)} + \frac{\partial J_{resusp}}{\partial \log(d)} \end{aligned} \quad (16)$$

Où C_{int} est la concentration des particules dans la pièce ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), C_{ext} est la concentration des particules à l'extérieur de la pièce ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), d est le diamètre (nm), t est le temps (h), k_{AER} est le taux de renouvellement d'air (h^{-1}), $k_{dépôt}^d$ est la constante de dépôt pour une particule de diamètre d (h^{-1}), P est le facteur de pénétration (fraction des particules extérieures qui pénètrent dans le bâtiment), J_{nucl} est le terme d'émission de particules sur l'intervalle de diamètre $[d - d+dd]$ correspondant au phénomène de nucléation ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$), J_{coag} est le terme d'émission de particules sur l'intervalle de

diamètre $[d - d+dd]$ correspondant au phénomène de coagulation ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$), J_{cond} est le terme d'émission de particules sur l'intervalle de diamètre $[d - d+dd]$ correspondant aux changements de phase (condensation, évaporation) ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$) et J_{resusp} est le terme d'émission de particules sur l'intervalle de diamètre $[d - d+dd]$ correspondant au phénomène de remise en suspension des particules déposées ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}^{-1}$).

En raison de la difficulté à modéliser l'ensemble de ces mécanismes, un modèle simplifié est en général utilisé (Equation 17), permettant d'estimer en première approche les mécanismes d'élimination prépondérants, soit le renouvellement d'air et le dépôt des particules (He *et al.*, 2004 ; Géhin *et al.*, 2008, Manoukian *et al.*, 2012 ; Kuo *et Lee*, 1999). Les phénomènes de remise en suspension des particules, difficiles à modéliser et très dépendants des conditions expérimentales de la pièce de mesure, sont en général considérés comme négligeables. Par ailleurs, il convient de vérifier que les phénomènes de changement de phase et de coagulation peuvent également être négligés (Hussein *et al.*, 2006) :

$$\frac{dC_{int}}{dt} = -(k_{AER} + k_{dépôt}) \cdot C_{int} + P \cdot k_{AER} \cdot C_{ext} \quad (17)$$

$$k_{obs} = k_{AER} + k_{dépôt}$$

Où $k_{dépôt}$ est la constante moyenne de dépôt pour une particule dont le diamètre est compris sur la gamme de diamètre effectivement mesurée (h^{-1}), et k_{obs} est la constante cinétique d'élimination observée expérimentalement (h^{-1}).

En raison du mode d'épandage des sprays, il est possible que des phénomènes de changement de phase aient lieu, notamment par évaporation des agents propulseurs et des solvants. En effet, les aérosols épandus par le spray sont initialement de fines gouttelettes, susceptibles d'être très chargées en solvants volatils et en eau (Brevet Européen EP 0 331 474 A1, 1989). D'après la modélisation réalisée par Delmaar *et Bremmer* (2009), ces gouttelettes subissent une évaporation très rapide, de l'ordre de quelques secondes. D'après les travaux de Chen *et al.* (2010), la constante cinétique expérimentale d'élimination par évaporation des gouttelettes épandues par un spray est en effet de l'ordre de 14 h^{-1} , soit un temps de demi-vie d'à peine 3 minutes. Dans les premières minutes qui suivent la pulvérisation, la décroissance de concentration des aérosols est donc susceptible d'être très importante, en raison du phénomène d'évaporation des gouttelettes. Néanmoins, une fois que cette phase très rapide d'évaporation a eu lieu, on peut considérer que la quasi-totalité des solvants initialement épandus sous la forme de gouttelettes se sont évaporés et que ce phénomène d'évaporation peut alors être considéré comme négligeable. En effet, les espèces non volatilisées après quelques minutes sont des espèces non-volatiles, comme les insecticides présents dans les sprays, qui resteront donc en phase condensée.

Par ailleurs, afin de tester l'effet de la coagulation, qui n'est pas pris en compte dans l'Equation 17, sur les cinétiques d'élimination, les constantes d'élimination k_{obs} sont calculées à partir des données SMPS en nombre et en masse. En effet, s'il existe un phénomène de coagulation des particules, la décroissance de la concentration en nombre sera plus importante que la décroissance de la concentration en masse (He *et al.*, 2005), ce qui sera perceptible sur la valeur des constantes d'élimination.

D.2.2.2. Mesures HR-ToF-AMS et SMPS

L'évolution temporelle de la concentration en particules mesurées à l'aide de l'HR-ToF-AMS et du SMPS est tracée pour le spray Cobra (Figure 44), le spray Casino (Figure 45) et le spray Caussade (Figure 46). Comme précédemment, la mesure SMPS du premier réplicat du spray Caussade n'a pas été incluse. Les résultats HR-ToF-AMS concernent la mesure en mode MS de la fraction organique, quasi-exclusive lors de l'épandage des sprays commerciaux (99 % de la proportion en masse), sur l'intervalle de diamètre [$D_{va} = 50-855$ nm] avec un diamètre de coupure de 470 nm.

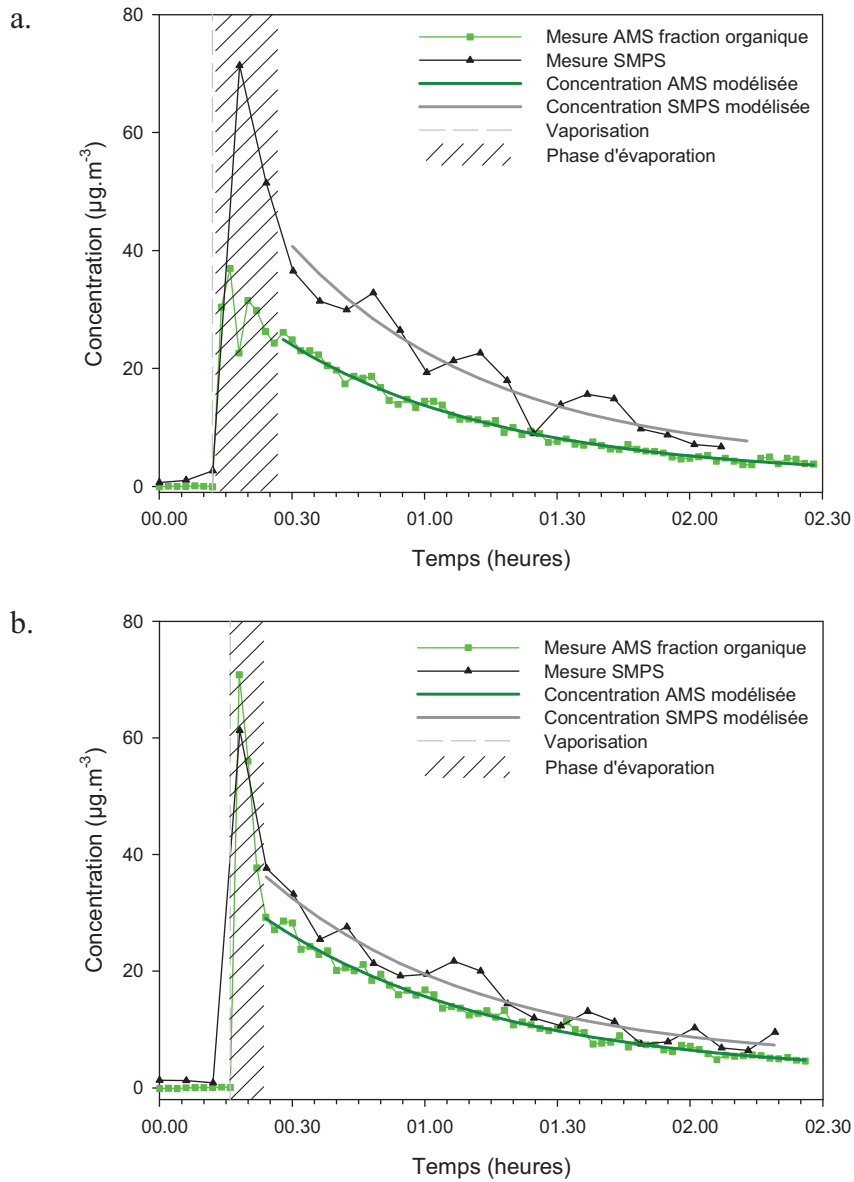


Figure 44 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Cobra
a. : réplicat 1 ; b. : réplicat 2

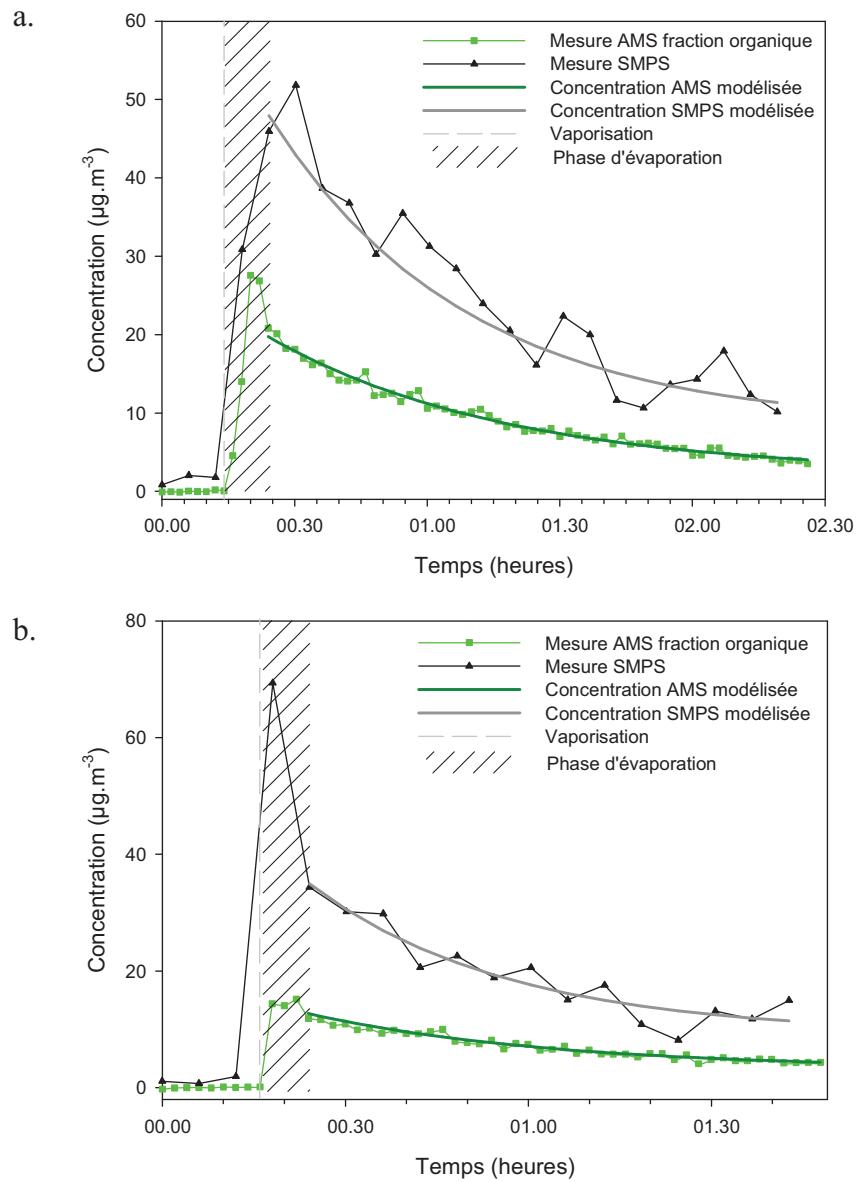


Figure 45 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Casino
 a. : répliat 1 ; b. : répliat 2

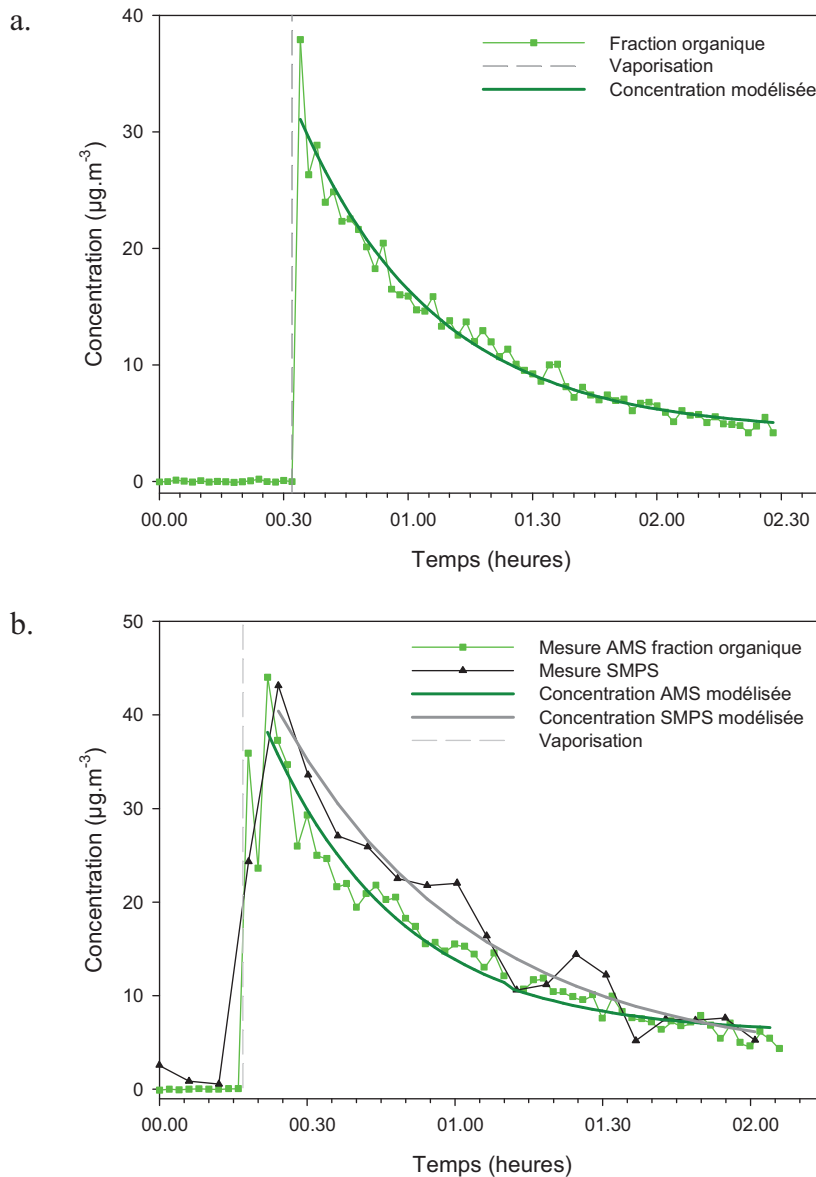


Figure 46 : Evolution temporelle de la concentration d'aérosols mesurés par l'HR-ToF-AMS et le SMPS pour le spray Caussade
a. : réplicat 1 ; b. : réplicat 2

Le suivi en ligne des concentrations d'aérosols par le SMPS et l'HR-ToF-AMS montre un comportement temporel globalement similaire pour l'ensemble des applications de sprays. Un accroissement très rapide de la concentration au moment de la pulvérisation est observé, indiquant une émission quasi-instantanée des aérosols dans le volume de la pièce (Berger-Preiss *et al.*, 2009 ; Koch *et al.*, 2012). Ce pic de concentration est suivi d'une décroissance de plusieurs dizaines de minutes, qui peut, dans certains cas, être constituée de deux phases, comme ont pu l'observer Leva *et al.* (2009) et Kuo et Lee (1999). Ce double profil de décroissance est en particulier visible pour les données SMPS des sprays Cobra et Casino (Figure 44 et Figure 45), mais également pour les

données HR-ToF-AMS du spray Casino (Figure 45) et pour le premier réplikat du spray Cobra (Figure 44a).

Première phase d'élimination

La phase initiale d'élimination, qui ne dure que quelques minutes, montre une cinétique de disparition très rapide. Il est par conséquent probable que ce profil initial (en hachuré sur les figures) soit lié au phénomène d'évaporation des gouttelettes, très rapide et prépondérant par rapport aux autres phénomènes en jeu (Matoba *et al.*, 1995 ; Chen *et al.*, 2010). Même si les profils temporels de décroissance pour cette gamme de taille de particules diffèrent considérablement du comportement des plus grosses particules mesurées à l'aide de l'OPC, qui connaissent une décroissance plus brutale (cf. D.2.1.1), des phénomènes similaires d'évaporation sont donc présumés dans les premières minutes qui suivent la pulvérisation.

Cette première phase distincte n'apparaît cependant pas clairement pour tous les profils d'élimination des sprays étudiés. Les mesures montrent que cette phase initiale est plus souvent visible sur les profils mesurés par le SMPS que sur les données HR-ToF-AMS. Le SMPS est en effet susceptible de mesurer les gouttelettes de solvant, alors que le mode d'échantillonnage de l'HR-ToF-AMS (cf. B.2.2) détruit ces particules liquides en raison du vide appliqué dans le système de lentilles aérodynamiques, de l'ordre de 10^{-3} atm (Canagaratna *et al.*, 2007). Il est par conséquent probable que les effets de l'évaporation sont mieux observés avec le SMPS. De plus, l'étude des données montre que certains profils SMPS ne font apparaître que la seconde partie du profil d'élimination. C'est le cas du premier réplikat du spray Casino, qui montre néanmoins des mesures plus bruitées que les autres profils, et du second réplikat du spray Caussade. Dans le cas du spray Caussade, il est possible que la première phase ne puisse pas être observée en raison d'un problème de synchronisation entre la pulvérisation et la mesure SMPS. En effet, le mode de mesure du SMPS s'effectue par canaux de classe de taille, avec un pas de temps de 6 minutes entre deux mesures d'une même classe de taille. Dans le cas d'un phénomène aussi rapide que l'évaporation, on peut supposer que le pas de temps de mesure du SMPS n'est pas suffisant pour observer la première phase d'élimination. Le fait que cette phase d'évaporation ne soit pas visible sur certains profils temporels SMPS et HR-ToF-AMS semble donc s'expliquer par différentes hypothèses, qui sont principalement des limites d'ordre analytique.

Seconde phase d'élimination

Une fois la phase initiale d'évaporation achevée, les mesures réalisées à l'aide de l'HR-ToF-AMS et du SMPS montrent des évolutions temporelles analogues. La seconde phase de l'élimination est de type exponentielle négative, tendant vers la valeur initiale

du bruit de fond. D'autres phénomènes d'élimination tels que le renouvellement d'air et le dépôt des particules sont par conséquent à envisager.

Afin de comparer les cinétiques d'élimination, les constantes d'élimination des particules sont estimées pour la seconde phase. En supposant que la concentration extérieure en aérosols est constante au cours du temps, la solution de l'Equation 17, qui décrit le profil de décroissance de la concentration en aérosols après la pulvérisation et la phase d'évaporation est décrite par l'Equation 18 et montre que cette décroissance suit une cinétique de premier ordre :

$$C_{int}(t) = \frac{P \cdot k_{AER} \cdot C_{ext}}{k_{obs}} + C_{max} \cdot e^{-k_{obs} \cdot t} \quad (18)$$

Où C_{max} est la concentration maximale atteinte juste après la pulvérisation et l'évaporation ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$).

Les régressions tracées à partir des données de concentration pour chaque application de spray (Figure 44, Figure 45 et Figure 46) montrent que les constantes cinétiques d'élimination (k_{obs}) des différents réplicats sont identiques, à l'incertitude près (Tableau 23) pour les mesures SMPS et HR-ToF-AMS. De façon plus générale, les constantes d'élimination observées pour l'ensemble des applications montrent des valeurs d'un ordre de grandeur similaire, variant de 1,1 à 2,0 h^{-1} , ce qui est significativement supérieur à la valeur contrôlée du taux de renouvellement d'air (k_{AER}), fixée à 0,5 h^{-1} . Ce dernier représente donc entre 25 et 45 % du total des phénomènes d'élimination. Cette proportion indique par conséquent qu'il existe d'autres mécanismes d'élimination non négligeables dans cette seconde partie de l'élimination, qui représentent des constantes cinétiques comprises entre 0,6 et 1,5 h^{-1} .

Tableau 23 : Constantes d'élimination des aérosols mesurés par le SMPS et de la fraction organique mesurée par l'HR-ToF-AMS pour la seconde phase de l'élimination

	Constante d'élimination (h^{-1})	
	Mesure SMPS	Mesure HR-ToF-AMS
Cobra 1	1,3±0,4	1,3±0,1
Cobra 2	1,2±0,3	1,1±0,1
Casino 1	1,3±0,4	1,1±0,1
Casino 2	1,8±0,7	1,5±0,3
Caussade 1	NC	1,8±0,2
Caussade 2	1,5±0,4	2,0±0,2

Outre le renouvellement d'air, les autres phénomènes d'élimination susceptibles d'influencer les concentrations d'aérosols sont les effets des changements de phase, de la coagulation et du dépôt des particules. Etant donné que l'évaporation des gouttelettes intervient majoritairement dans les premières minutes après la pulvérisation, ce

phénomène d'élimination peut être considéré comme négligeable dans la seconde phase de la décroissance (Delmaar et Bremmer, 2009). Par ailleurs, afin d'évaluer les effets éventuels de la coagulation, les constantes cinétiques d'élimination ont été estimées à la fois à partir des données SMPS en nombre et en masse. Etant donné qu'aucune différence significative n'est observée entre ces deux modes de calcul, il est possible d'affirmer que la coagulation est un phénomène d'élimination négligeable dans le cas de l'application des sprays étudiés et pour les gammes de taille considérées.

Il est en revanche probable que le phénomène de dépôt soit un mécanisme d'élimination important des aérosols pendant la seconde phase du profil cinétique. D'après les différentes études rassemblées par He *et al.* (2005), les valeurs des constantes de dépôt sont comprises entre 0,5 et 2 h⁻¹ pour les aérosols dont le diamètre est compris entre 100 nm et 1 µm, correspondant en pratique à la gamme de taille prépondérante en termes de masse (plus de 97 % de la masse totale) des distributions expérimentales. He *et al.* (2005) ont par ailleurs montré qu'en dépit d'allures générales analogues et cohérentes avec les données modélisées (Lai et Nazaroff, 2000), les courbes de constantes de dépôt tracées en fonction du diamètre des aérosols pouvaient connaître d'importantes variations de valeur selon les conditions expérimentales des pièces étudiées, notamment en ce qui concerne le taux de renouvellement d'air, la vitesse de l'air, l'aire des surfaces disponibles et leur inclinaison, les sources des aérosols étudiés (Thatcher *et al.*, 2002 ; He *et al.*, 2005). Il est par conséquent difficile de déterminer avec précision l'importance du phénomène de dépôt, même s'il est possible d'estimer qu'il représente entre 55 et 75 % des phénomènes d'élimination.

Dans cette seconde partie de l'élimination, il est donc possible de supposer que le renouvellement d'air et le dépôt des particules sont les seuls mécanismes significatifs (He *et al.*, 2004 ; Géhin *et al.*, 2008, Manoukian *et al.*, 2012). D'après les valeurs expérimentales des constantes d'élimination (k_{obs}), les constantes de dépôt varient donc de 0,6 à 1,5 h⁻¹, ce qui se situe dans la gamme de valeurs de ce qui est observé par He *et al.* (2005) pour les aérosols de diamètre compris entre 0,1 et 1 µm.

D.2.3. Profils de concentration des particules

D.2.3.1. Fraction organique totale

En dépit de profils cinétiques d'élimination similaires entre les deux modes de mesure (cf. D.2.2.2), quelques différences concernant les valeurs de concentration sont observées entre les données SMPS et HR-ToF-AMS (Figure 44, Figure 45 et Figure 46). Les pics de concentration (Tableau 24) déterminés à l'aide de ces mesures permettent néanmoins d'obtenir un ordre de grandeur des niveaux de concentration

d'aérosols qui peuvent être attendus, de l'ordre de quelques dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour la gamme de taille considérée par ces appareils de mesure.

Tableau 24 : *Pics de concentration des aérosols mesurés par le SMPS et de la fraction organique mesurée par l'HR-ToF-AMS pour la seconde phase de l'élimination*

	Pic de concentration des particules ($\mu\text{g.m}^{-3}$)	
	Mesure SMPS	Mesure HR-ToF-AMS
Cobra 1	71,4	37,0
Cobra 2	61,2	70,8
Casino 1	51,8	27,6
Casino 2	69,0	15,1
Caussade 1	NC	37,9
Caussade 2	42,9	44,0

Les différences de concentrations observées entre les deux répliqués d'un même spray, en particulier pour les pics de concentration, montrent dans un premier temps la difficulté de réaliser des épandages strictement reproductibles. De nombreux paramètres sont en effet susceptibles d'influencer les quantités d'aérosols épandus. Ainsi, les conditions expérimentales de la pièce de mesure, telles que l'humidité, la température et la vitesse de l'air ont une influence sur le comportement dynamique des particules (Nazaroff, 2004 ; He *et al.*, 2005). Par ailleurs, la durée de la pulvérisation, le taux de remplissage de la bombe et l'inclinaison de la buse de pulvérisation sont également des paramètres difficiles à maîtriser, mais qui peuvent avoir des effets non négligeables sur les concentrations mesurées dans la pièce (Berger-Preiss *et al.*, 2005 et 2009 ; Delmaar et Bremmer, 2009).

D'un point de vue quantitatif, une prédominance significative de la concentration mesurée à l'aide du SMPS est généralement observée. C'est le cas du spray Cobra (répliquat 1 ; Figure 44a) et du spray Casino (répliquats 1 et 2 ; Figure 45), pour lesquels la concentration mesurée par le SMPS est supérieure à la concentration mesurée par l'HR-ToF-AMS d'un facteur 2 à 3. Pour les 2^{èmes} répliqués des sprays Cobra et Caussade (Figure 44b et Figure 46b), les écarts de concentrations entre les deux systèmes de mesures sont plus réduits. Malgré ce désaccord sur les valeurs absolues des concentrations, on observe que les différences de concentrations sont systématiquement maintenues pendant toute la durée des expériences. En conséquence, cette incertitude sur les concentrations n'a que peu d'influence sur les cinétiques d'élimination des aérosols.

Plusieurs paramètres, inhérents au principe de mesure des appareils, permettent d'avancer des pistes d'explication concernant la prédominance de la mesure SMPS par rapport la mesure HR-ToF-AMS. D'une part, le diamètre de coupure expérimental de l'HR-ToF-AMS en mode MS ($D_{va} = 470 \text{ nm}$) est plus faible que celui du SMPS ($D_{mob} =$

1083 nm, soit $D_{va} = 1490,6$ nm) (Figure 36). En raison des modes de mesure différents de ces deux appareils, il n'est en effet pas possible de comparer les concentrations des particules strictement sur les mêmes intervalles de taille. La contribution des plus grosses particules, particulièrement importante en termes de masse, n'est donc pas prise en compte par la mesure HR-ToF-AMS. L'écart entre les mesures SMPS et HR-ToF-AMS est donc amplifié lorsque la concentration en masse est considérée, puisque celle-ci est proportionnelle au cube du rayon des particules. D'autre part, le SMPS est susceptible de mesurer des gouttelettes de solvant comme des particules, ce qui n'est pas le cas de l'HR-ToF-AMS. Ces différents éléments permettent donc d'expliquer la prédominance de la mesure SMPS sur la mesure HR-ToF-AMS.

D.2.3.2. Substances actives et synergisantes

La nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS développée en C.4 permet de déconvoluer la contribution des substances actives insecticides par rapport à la fraction organique totale. Les tables de fragmentation correspondant aux composés étudiés sont par conséquent implémentées lors du traitement des données brutes HR-ToF-AMS.

Une fois les différents facteurs correctifs appliqués (facteur de fragmentation et correction de l'intercomparaison entre HR-ToF-AMS et filtres), l'évolution temporelle de chaque substance active est représentée pour les applications du spray Cobra (Figure 47), du spray Casino (Figure 48) et du spray Caussade (Figure 49). Comme pour la fraction organique totale, la seconde phase de l'élimination est modélisée selon une fonction de type exponentielle négative.

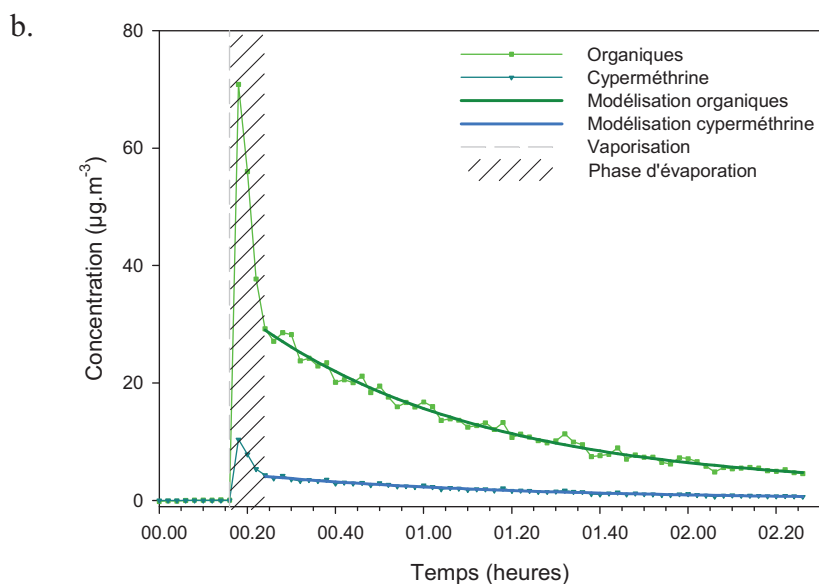
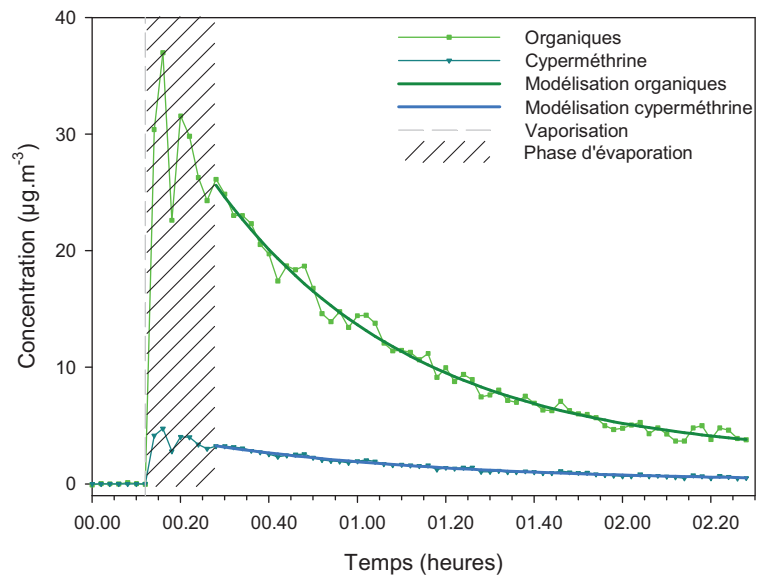


Figure 47 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Cobra mesurées par HR-ToF-AMS
a. : réplicat 1 ; b. : réplicat 2

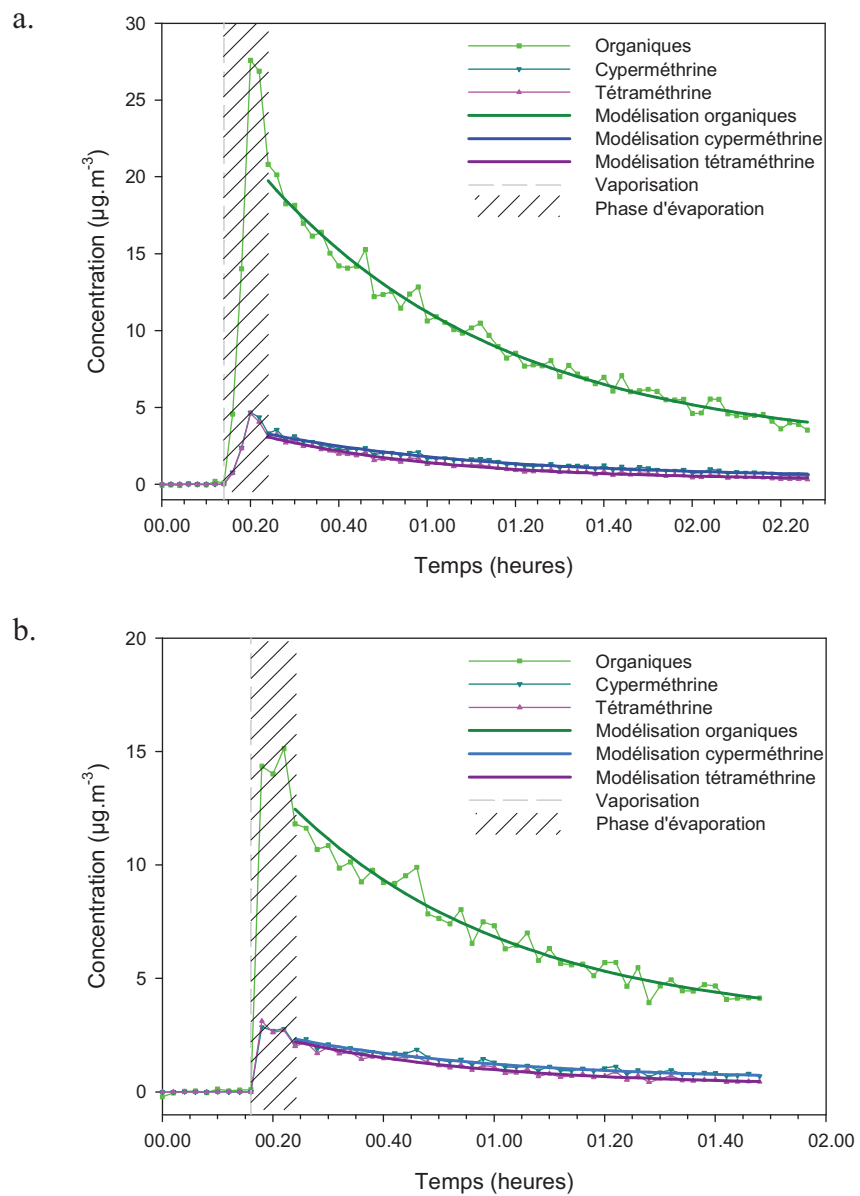


Figure 48 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Casino mesurées par HR-ToF-AMS
a. : réplicat 1 ; b. : réplicat 2

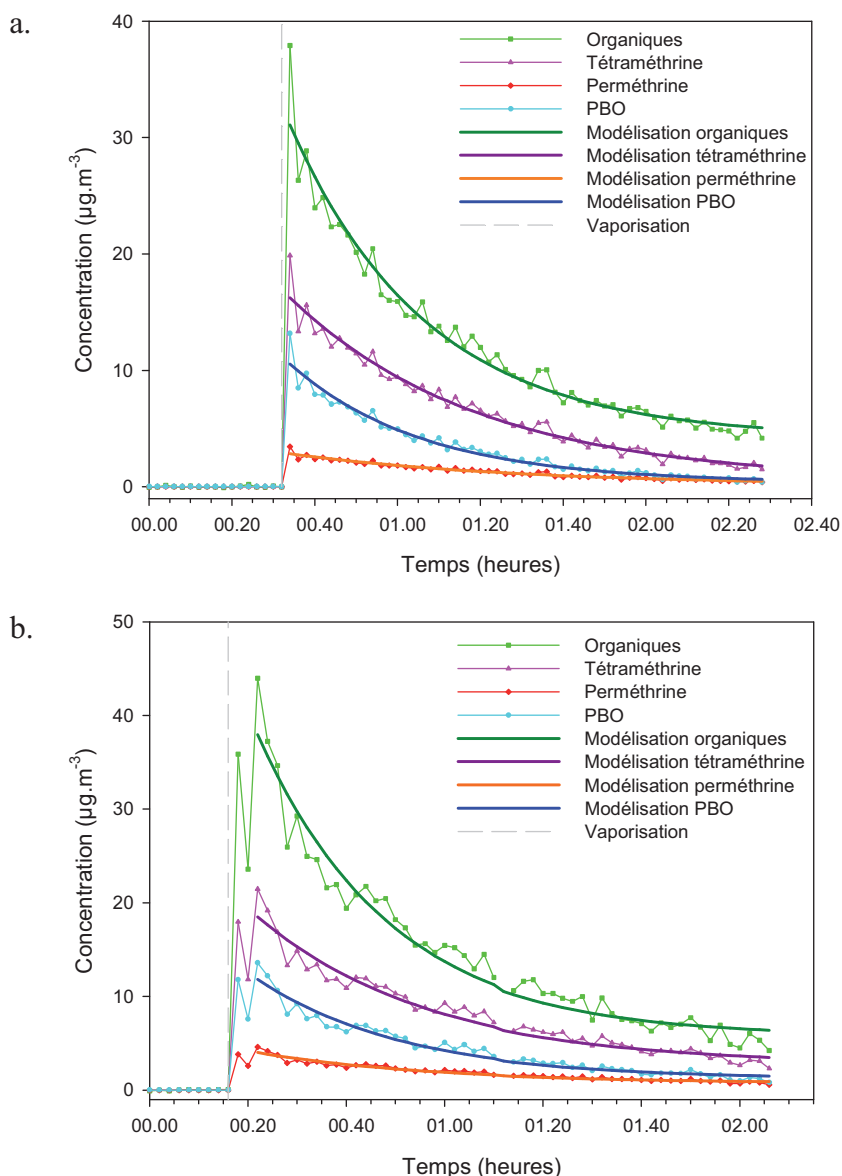


Figure 49 : Contribution des substances actives présentes dans le spray Caussade mesurées par HR-ToF-AMS
a. : réplicat 1 ; b. : réplicat 2

Les substances actives montrent des évolutions temporelles similaires à l'évolution temporelle de la fraction organique, et présentent des constantes d'élimination du même ordre de grandeur (Tableau 25), en dépit de quelques différences.

Tableau 25 : Constantes cinétiques d'élimination de la fraction organique et des substances actives et synergisantes

	Constantes cinétiques d'élimination (h^{-1})				
	Organiques	Perméthrine	Cyperméthrine	Tétraméthrine	PBO
Cobra 1	1,3±0,1		1,2±0,1		
Cobra 2	1,1±0,1		1,0±0,1		
Casino 1	1,1±0,1		1,2±0,1	1,5±0,1	
Casino 2	1,5±0,3		1,6±0,3	1,7±0,3	
Caussade 1	1,8±0,2	1,1±0,2		1,3±0,2	1,9±0,2
Caussade 2	2,0±0,2	1,4±0,2		1,5±0,2	1,8±0,2

Seul le spray Caussade montrent des constantes d'élimination significativement plus faibles pour les pyréthriinoïdes que pour l'organique total et pour le PBO. De telles différences pourraient s'expliquer par les faibles pressions de vapeur des composés de la famille des pyréthriinoïdes par rapport aux pressions de vapeur du PBO et des autres composés organiques, supposés plutôt volatils. Les effets de l'évaporation seraient par conséquent susceptibles de rester non négligeables pour le PBO et les autres composés organiques, même dans la seconde phase de la décroissance. Néanmoins, étant donné que les sprays Cobra et Casino ne mettent pas en évidence de différences significatives entre les constantes d'élimination de la fraction organique et des substances actives considérées, il paraît difficile de généraliser un tel phénomène.

En ce qui concerne les pics de concentration observés pour les substances actives étudiées (Tableau 26), ceux-ci sont de l'ordre de quelques $\mu\text{g.m}^{-3}$, mais peuvent atteindre près de $20 \mu\text{g.m}^{-3}$ pour la tétraméthrine lors de la pulvérisation du spray Caussade.

Tableau 26 : *Pics de concentration de la fraction organique et des différentes substances actives et synergisantes*

	Pics de concentration ($\mu\text{g.m}^{-3}$)				
	Fraction organique	Perméthrine	Cyperméthrine	Tétraméthrine	PBO
Cobra 1	37,0		4,2		
Cobra 2	70,8		10,2		
Casino 1	27,6		4,7	4,6	
Casino 2	15,1		2,9	3,1	
Caussade 1	37,9	3,4		19,8	13,2
Caussade 2	44,0	3,8		17,9	11,8

Il convient néanmoins de rappeler que ces pics de concentration ne concernent que la fraction des particules mesurées par l'HR-ToF-AMS, dont le diamètre de coupure expérimental a été estimé à 470 nm. Les données mesurées par l'OPC ont montré que la proportion d'aérosol mesurée par l'HR-ToF-AMS n'excédait pas 20 % en masse de la concentration totale de la distribution. Ainsi, les pics de concentration des différentes substances actives pyréthriinoïdes et du PBO sur la fraction des PM_{10} sont susceptibles d'être significativement plus élevés, et d'atteindre près d'une centaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$.

Ces concentrations, résultant de l'application des sprays étudiés, sont cohérentes avec les quelques données disponibles dans la littérature. Ainsi, dans le cas de pulvérisations de 10 à 20 s, des pics de concentration de plusieurs dizaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$, pouvant atteindre près de $180 \mu\text{g.m}^{-3}$, ont été observés pour la fraction inhalable (PM_{10}) des pyréthriinoïdes étudiées par Berger-Preiss *et al.* (2009). Leva *et al.* (2009) ont même mesuré des pics de concentration de l'ordre de quelques mg.m^{-3} après une application de 2 min, toute la distribution des aérosols étant considérée. En ce qui concerne le PBO, les concentrations relevées par ces auteurs sont plus élevées, et atteignent de l'ordre de

quelques centaines de $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour [Berger-Preiss *et al.* \(2009\)](#) et d'une dizaine de mg.m^{-3} pour [Leva *et al.*, 2009](#).

Si les mesures réalisées lors de la campagne de mesure à la maison MARIA ne sont pas directement comparables aux données disponibles dans la littérature (durées d'application plus élevées et gammes de taille plus larges pour les données de la littérature), celles-ci montrent néanmoins des résultats comparables en termes de concentrations. Par ailleurs, les données recueillies lors de la campagne de mesure à la maison MARIA montrent leur complémentarité par rapport aux mesures existantes. En effet, la mesure quantitative des pesticides par l'HR-ToF-AMS peut être considérée comme une première estimation des concentrations présentes dans la pièce, notamment en raison du diamètre de coupure de cet appareil. Ces éléments mettent néanmoins en évidence que l'HR-ToF-AMS est un instrument qui permet de mesurer avec beaucoup de précision les variations de concentration et de composition des aérosols. La résolution temporelle élevée de l'HR-ToF-AMS permet en effet de réaliser une analyse rigoureuse des cinétiques d'élimination, tandis que l'évaluation quantitative des concentrations est une estimation en première approche, complémentaire des techniques classiques utilisées par [Berger-Preiss *et al.* \(2009\)](#) et [Leva *et al.* \(2009\)](#).

PARTIE E

PREMIERE EXPLOITATION « ENVIRONNEMENT – SANTE » DES DONNEES

E. Première exploitation « environnement – santé » des données

Les questions scientifiques liées à la santé environnementale sont intrinsèquement pluridisciplinaires. Dans cette perspective d'ouverture, les données collectées au cours de ce projet sont actuellement en cours d'exploitation afin de relier les profils cinétiques et les niveaux de concentrations (durées et concentrations d'exposition) aux risques toxicologiques potentiels qu'ils engendrent. En effet, l'évaluation de l'exposition par inhalation à la suite de l'application de diffuseurs électriques et de sprays insecticides n'a fait l'objet que de rares études (Matoba *et al.*, 1998 ; Berger-Preiss *et al.*, 2009). L'utilisation des mesurages expérimentaux réalisés lors de cette étude dans une perspective d'évaluation de l'exposition permet par conséquent de cibler le scénario d'exposition sur la période d'épandage, permettant ainsi de construire un scénario « *worst-case* ».

Afin de bénéficier d'une approche pertinente et rigoureuse sur ces questions orientées sur l'évaluation de l'exposition, une collaboration a été mise en place avec Nathalie Bonvallot, pharmacien-toxicologue, Philippe Glorennec, évaluateur de risques sanitaires liés à l'environnement, et Barbara Le Bot, chimiste de l'environnement, tous trois membres du Laboratoire d'Etude et de Recherche en Environnement et Santé (LERES) de l'Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique (EHESP) de Rennes. Cette collaboration a permis de réaliser une première évaluation des concentrations d'exposition par inhalation à l'aide des données expérimentales de concentration et de données issues du logiciel ConsExpo (Bremmer *et al.*, 2006) pour l'application de diffuseurs électriques. Les marges de sécurité correspondant aux différents scénarii envisagés ont également été estimées afin de déterminer si des effets sur la santé sont susceptibles de survenir à plus ou moins long terme. En ce qui concerne les données recueillies pour l'application des sprays, une approche similaire est en cours. Seuls des résultats intermédiaires sont par conséquent présentés.

E.1. Diffuseurs électriques

La démarche mise en œuvre pour évaluer les concentrations d'exposition par inhalation pendant l'application de diffuseurs électriques contenant de la transfluthrine est décrite dans un article soumis dans le journal *Environment International*. Cet article, intitulé « Transfluthrin indoor air concentration and inhalation exposure during the application of electric vaporizers », est consacré à l'utilisation des données recueillies pendant la campagne de mesure à la maison MARIA pour évaluer si l'application de ces insecticides est susceptible de représenter un risque pour la santé.

A la fois les données expérimentales de concentration et des données modélisées par le logiciel ConsExpo 4.0 sont discutées et comparées. Différents scénarii d'application et

d'exposition sont ensuite envisagés, faisant varier la durée du branchement, les conditions de renouvellement d'air, mais également la durée de l'exposition. Les marges de sécurité sont ensuite calculées pour des expositions aiguës et sub-chroniques à partir des concentrations inhalées et des données de littérature (NOAEL).

E.1.1. Transfluthrin indoor air concentration and inhalation exposure during the application of electric vaporizers

**TRANSFLUTHRIN INDOOR AIR CONCENTRATION AND
INHALATION EXPOSURE DURING APPLICATION OF ELECTRIC
VAPORIZERS**

Aude VESIN¹, Philippe GLORENNEC^{2,3}, Barbara LE BOT^{2,3}, Henri
WORTHAM¹, Nathalie BONVALLOT^{2,3}, Etienne QUIVET^{1,*}

¹ Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 13331 Marseille, France

² EHESP Rennes, Sorbonne Paris Cité, France

³ Inserm UMR1085 Institut de Recherche sur la Santé, l'Environnement et le Travail,
Rennes, France

*Corresponding author: Phone: +33 413551054; fax: +33 413651060; E-mail address:
etienne.quivet@univ-amu.fr

Abstract

Different household insecticide applications via two electric vaporizers emitting transfluthrin were realized in a full-scale experimental room under controlled air exchange rate conditions. On-line high-time resolved measurements of the gaseous concentrations of the active substance during and immediately after the spreading periods were performed with a High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (HS-PTR-MS). Experimental and modelled data from the ConsExpo 4.0 software were also compared to evaluate the sources of differences. Different application scenarios were also compared. Averaged inhaled concentrations over 1 h, 1 week, 5 months were estimated to 8.3, 1.8, 1.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Corresponding margins of exposures range from 1000 to 10000, claiming for the absence of effect. Dermal and dust ingestion pathway, although roughly estimated, seems being non negligible. This claims for a more in depth integrated risk assessment.

Highlights

- Modelled indoor gaseous concentrations of transfluthrin (8 h emission) ranged from 1.7 to 11.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ for 1 h^{-1} and 0.14 h^{-1} AER, respectively
- Consexpo model overestimates transfluthrin concentrations measured indoors during electric vaporizer emission
- A first tier health risk assessment leads to margin of exposure over 1000, for inhalation considered alone

Keywords

exposure, pyrethroid, pesticide, indoor, HS-PTR-MS

1. Introduction

The evaluation of indoor air contamination to environmentally-significant and health-relevant chemicals becomes a growing issue of concern, due to the current way of living that makes people spending more than 80% of their time in indoor environments (Schweizer et al., 2007). In this context, the increasing application of commercial household insecticides in indoor atmospheres is raising questions due to the potential hazardous properties of the active substances, since both exposure level and duration to those chemicals are likely to be significant.

Among the existing active substances present in household insecticides, synthetic pyrethroids belong to the insecticide family most frequently applied today (Hahn et al., 2010; Bekarian et al., 2006) due to their low toxicity for mammals, compared to organochlorine or organophosphate analogs (CDC, 2009). The use of pyrethroid insecticides is actually increasing for about ten years (Horton et al., 2010), especially *via* the application of electric vaporizers in France (Bouvier et al., 2006). Human toxicity of pyrethroid is actually meant limited (Soderlund et al., 2002) due the rapid metabolic degradation of these compounds by hydrolysis, oxidation and conjugation reactions leading to water-soluble metabolites that undergo urinary and biliary excretion (Leng et al., 1999). At levels below those inducing obvious signs of neurotoxicity (T-syndrome or CS-syndrome, Coats et al., 1990), several studies on animals however show potential effects on neurodevelopment, reproduction and immune system after the exposure to some pyrethroids (ATSDR, 2003). Pyrethroid long-term effects on human health also still remain unclear (Feo et al., 2010; Kolaczinski and Curtis, 2004) but exposure to these compounds has nevertheless been shown to cause some adverse effects, especially for children and pregnant women (ATSDR, 2003). Pyrethroid

exposure thus appears to cause neurotoxicity and developmental neurotoxicity (Shafer et al., 2005), as well as adverse effects on the immune system (Rosenberg et al., 1999). Besides, many studies reveal an increased risk of cancer due to pyrethroid exposure (Shukla et al., 2002; Ila et al., 2008; Kocaman and Topaktas, 2009). More specifically, some pyrethroids were classified by the US EPA as possible human carcinogens (US EPA RED reports for permethrin and cypermethrin, 2006). Finally, these molecules are suspected to be endocrine disruptors (European Commission, 2004). Despite very frequent use of these insecticides in western countries (Grey et al., 2006; Bouvier et al., 2006), only very few studies deal with the concentration of insecticidal substances during and immediately after commercial household insecticide application (Nazimek et al., 2011; Pentamwa et al., 2011; Leva et al., 2009; Berger-Preiss et al., 2009; Matoba et al., 2004).

Consequently, this study intends to evaluate the exposure to transfluthrin during the application of two electric vaporizers in a full-scale environmental test room. Since several studies show that inhalation is one of the primary routes for residential pesticide exposure (Hahn et al., 2010; Whyatt et al., 2007), a specific focus is given to the measurement of the concentration in the air compartment, namely the gaseous and particulate phase. An evaluation of the gaseous concentration is also performed with the ConsExpo software in order to compare both experimental and modeling approach. Due to the suspected health effects of these molecules as well as the potential frequencies, levels and durations of exposure, the evaluation of the average inhaled concentrations for different durations during the application of household insecticide *via* electric vaporizers have been estimated to supplement existing long-term exposure data.

2. Materials and methods

2.1. Insecticide electric vaporizers

Two commercial electric vaporizers (5 W electric heating units) used for household treatment against mosquitoes were considered: “Raid[®] Electric - Fly & Mosquito Protector” and “Baygon[®] Genius Protector - Electric Liquid”. The active substance transfluthrin (CAS# 118712-89-3), a type I pyrethroid, is used in both commercial refills, under different formulations: solid pad refill or liquid mix refill. The active substance content (% w/w) and formulation are detailed in Table 1.

2.2. Test room description and conditions of application

The different application scenarios of the electric vaporizers (Table 1) were realized in a 32.3 m³ test room, located in the “Mechanised house for Advanced Research on Indoor Air” (MARIA) experimental house, at the Scientific and Technical Centre of Building (CSTB) in Marne-la-Vallée, France (Ribéron and O’Kelly, 2002). The room contains no furniture, except for the supports of the electric vaporizers. Ceiling is concrete painted and walls are covered with patches of painted plaster. Air exchange rate (AER) conditions are kept constant, at 0.35 h⁻¹ for experiments A and C and at 0.14 h⁻¹ for experiment B. Temperature and relative humidity were continuously measured during the experiments.

The vaporizers were plugged in in the centre of the room at a height of about 1 m above the floor level. The application lasted 8 hours according to typical night duration. The pesticide air concentration was monitored one hour before the beginning of the spreading period (so-called “reference situation”), during the application (increase of concentration) and once the vaporiser was unplugged, until the concentration level

becomes stable and close to the initial background level (elimination phase). The vaporizers were weighted before and after their application (Table 1), in order to determine the quantity of active substance emitted, accounting for the active ingredient mass content provided by the manufacturer (Table 1). Further details about the experimental conditions are discussed in Vesin et al. (2013).

Table 1: Characteristics of the vaporizers refills and conditions of application

Exp.	Active substance	Commercial formulation	Commercial brand	Content (% w/w)	AER (h ⁻¹)	Mass of commercial product emitted during the 8h application (mg)
A	Transfluthrin	Solid	Raid [®]	13.4	0.35	18.44
B	Transfluthrin	Solid	Raid [®]	13.4	0.14	18.56
C	Transfluthrin	Liquid	Baygon [®]	0.88	0.35	463.06

2.3. Gaseous transfluthrin measurements

Due to the high emission variability of such household insecticide treatment, the measurement of the gaseous transfluthrin emitted by the electric vaporizer refills was performed with a High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (HS-PTR-MS) (Ionicon Analytik), which provided on-line and high time-resolved measurements (Vesin et al., 2012). The measurement of gaseous transfluthrin emitted by the electric vaporizer refills was realized by a HS-PTR-MS (Ionicon Analytik). The HS-PTR-MS technique is based on chemical ionization of the molecules under study through H₃O⁺ transfer reactions, combined with subsequent mass spectrometric ion detection (Lindinger et al., 1998). The instrument is composed of an ion source in which H₃O⁺ are produced from pure water vapour with a hollow-cathode, a drift tube where the proton transfer reactions between H₃O⁺ and the molecules under study occur, and a quadrupole mass spectrometer, which differentiates the ions, according to their m/z, downstream coupled to a secondary electron multiplier detector for selective and sensitive detection.

HS-PTR-MS calibration was realized through the generation of a standard gaseous flux of transfluthrin at constant temperature under continuous controlled nitrogen flow. During the room experiments, the HS-PTR-MS was operated under the experimental conditions adjusted during the calibration step (Vesin et al., 2012).

2.4. Modelling of transfluthrin gas-particle partitioning

Due to the relatively low vapor pressure of transfluthrin (4.12×10^{-4} Pa at 25°C), this Semi-Volatile Organic Compound (SVOC) is likely to be distributed between the gaseous phase and the different surfaces present in the indoor environment (i.e. airborne particles, settled dust, indoor surfaces). In order to evaluate the inhalation exposure following insecticide household application, the concentrations of transfluthrin in the air compartment under both gaseous phase and airborne particulate phase have to be considered. Particles of transfluthrin may actually arise due to nucleation or condensation processes that occur only if the saturated gaseous phase concentration of transfluthrin ($62 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at 25°C) is reached. A SMPS device (Scanning Mobility Particle Sizer) (Grimm Technik) scanning particles ranging from 11.1 to 1083.3 nm in diameter was connected to the test room to observe eventual particle formation.

Transfluthrin is likely to be adsorbed on airborne particles (suspended matter) being already present in the room. Transfluthrin equilibrium partitioning in the air compartment between the gaseous phase and airborne particles is evaluated with the model developed by Weschler and Nazaroff (2008) that has been extended in Weschler and Nazaroff (2010) and Little et al. (2012). This approach, based on the gas/particle partitioning theory of Pankow (1998), assumes that most indoor surfaces have organic films at their interfaces with room air. The partitioning coefficients, which are specific to the different sorptive compartments present in indoor atmospheres (here, airborne

particles) can be described as a function of octanol–air partition coefficient (K_{OA}), as described in Eq. (1).

$$K_{part} = \frac{C_{part}}{C_g} = K_{OA} \cdot f_{om-part} \quad (1)$$

Where K_{part} is the partitioning coefficient for airborne particles, C_{part} and C_g are the equilibrium concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of the SVOC on airborne particles and in the gaseous phase, respectively, and $f_{om-part}$ is the fraction of organic matter in the airborne particles.

The equilibrium mass balance in the air compartment is therefore described by Eq. (2):

$$\begin{aligned} m_a &= m_g + m_{part} \\ m_a &= C_g \cdot V + C_{part} \cdot V_{part} \end{aligned} \quad (2)$$

Where m_a is the total mass of transfluthrin being present in the air compartment at equilibrium (μg), m_g and m_{part} are the mass of transfluthrin present at equilibrium in the gaseous phase and on the airborne particles (μg), respectively, V is the volume of the room (m^3) and V_{part} is the volume of airborne particles (m^3).

Thanks to this model, the proportion of pesticide adsorbed on the airborne particles can be evaluated relative to the quantity present in the air compartment (gaseous phase + airborne particles; Eq. (3) and (4)):

$$\frac{m_{part}}{m_{part} + m_g} = \frac{C_{part} \cdot V_{part}}{C_{part} \cdot V_{part} + C_g \cdot V} = \frac{K_{OA} \cdot f_{om-part} \cdot [PART] / d}{(K_{OA} \cdot f_{om-part} \cdot [PART] / d) + 1} \quad (3)$$

$$V_{part} = [PART] \cdot V / d \quad (4)$$

Where $[PART]$ is the concentration of airborne particles ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and d is the density of the airborne particles ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

A modelling of the gaseous concentration *via* the ConsExpo 4.0 software is also realized to enable a comparison with the experimental data. The model was run as a standard user would do it, only having basic information about electric vaporizer application, viz. the application duration (8 h), the volume of the room (32.3 m^3), the commercial product amount spread in the room (μg), the weight fraction of active substance in the commercial product and the air exchange rate (% w/w) (Table 1). The chemical is supposed to be released with a constant rate during the application duration.

2.5. Exposure scenarios

There is currently a significant lack as regards the usage scenarios of household insecticides in Europe. Consumer habits and behaviours are actually most of the time unknown and are likely to vary a lot from a country to another. In the context of the Directive 98/8/EC concerning the placing of biocidal products on the market, the dossier of evaluation of transfluthrin as product-type 18 assumes a 5 months per year daily exposure to evaluate the exposure arising from the application of electric vaporizers (CAR, 2010). The ConsExpo factsheet (Bremmer et al., 2006) as well as the study of Hahn et al. (2010) assume the same frequency of application for electric vaporizers. Their working time is assumed to be of 8 hours per day of application, in bedrooms when people are asleep (Bremmer et al., 2006). People were considered not present in the room and thus not exposed for other periods of time. Accordingly we chose 5 months per year of 8 h daily exposure.

As regard ventilation, the experimental AER conditions (0.14 and 0.35 h^{-1}) are realistic worst-case conditions compared to residential ventilation conditions that typically range

from 1 to 0.5 h⁻¹ for existing and new housing, respectively (Spengler et al., 2001). As a result, the experimental AER conditions are realistic worst-case conditions rather than typical conditions. Such values can nevertheless be found in existing dwellings (Frederiksen et al., 2011) in which the installed mechanical ventilation systems are defective (Lucas et al., 2009). Moreover, such low ventilation conditions are found to occur especially during the night (Lucas et al., 2009) when electric vaporizers are supposed to be applied.

2.6. Assessment of the inhalation exposure

As suggested by the US EPA (US EPA, 1992), the exposure over a period of time is assessed according to the following equation:

$$E_i = \int_{t_1}^{t_2} C(t) dt \quad (5)$$

where E_i is the magnitude of exposure during the application i ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), $C(t)$ is the concentration as a function of time ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), t is time (h), $t_2 - t_1$ being the exposure duration (h).

The exposure durations were set to 1 h and 1 week for acute exposures and 5 months for subchronic exposures.

3. Results and discussion

3.1. Exposure concentrations

The transfluthrin gaseous concentration profiles for the different experiments (Figure 1 for experiment C) show a rapid increase as soon as the electric vaporizer is plugged in and reach a peak a few minutes after unplugging. The active ingredient concentration

then starts decreasing, to finally reach a concentration close to the initial background level in several hours.

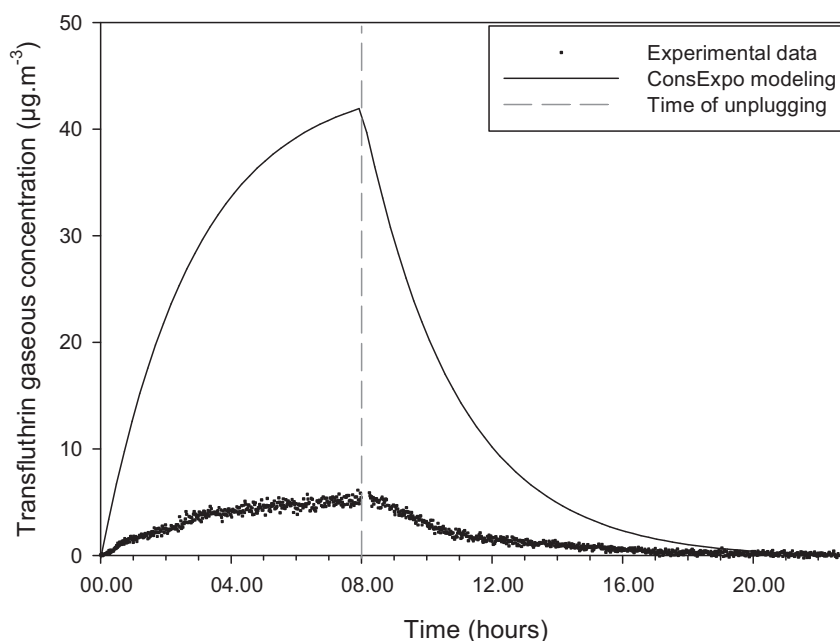


Figure 1: Concentration time profile of gaseous transfluthrin during and after vaporizer application for Experiment C.

Transfluthrin peak concentrations range from $4.9(\pm 0.8) \mu\text{g.m}^{-3}$ for the solid refill of transfluthrin with an AER of 0.35 h^{-1} (Exp. A) to $8.5(\pm 0.6) \mu\text{g.m}^{-3}$ for the same refill with an AER of 0.14 h^{-1} (Exp. B) (Table 2). In comparison, the background pyrethroid concentrations found in homes sometimes reach several dozens of ng.m^{-3} with very diverse values depending on the homes and the pesticide substances (Wilson et al., 2010; Morgan et al., 2007; Clayton et al., 2003; Pang et al., 2002). Thus, transpermethrin is often found to have the highest indoor air concentration (gaseous phase + airborne particles), with maximums ranging from several ng.m^{-3} (6.8 ng.m^{-3} for Morgan et al., 2007, 11 ng.m^{-3} for Bradman et al., 2007) to more than one hundred of ng.m^{-3} (130 ng.m^{-3} for Tolve et al., 2008 and 164 ng.m^{-3} for Whyatt et al., 2007). In some homes, the background transpermethrin concentration is on the contrary very low,

below the limit of quantification, ranging from 0.1 to 0.8 ng.m⁻³ (Whyatt et al., 2002; Morgan et al., 2007). Cypermethrin is found to have maximum indoor air background concentrations (gaseous phase + airborne particles) ranging between 100 and 380 ng.m⁻³ (Tulve et al., 2008; Bradman et al., 2007). Compared to these concentrations typically found in indoor air, the pyrethroid exposure peak levels measured in the gaseous phase during the spreading periods therefore turn out to be from 10 to 1000 time higher. Moreover, compared to the present measurements, the few literature data concerning pyrethroid concentrations during application of electric vaporizers in indoor environments show similar concentrations, ranging from 0.4 to 12 µg.m⁻³ (Class and Kintrup, 1991; Berger-Preiss et al., 2009; Nazimek et al., 2011).

No significant formation of particles was observed with the SMPS device during the application of the electric vaporizers. However, the background concentration of PM1 airborne particles was measured around 10(±2) µg.m⁻³. As a result, these particles can serve as a support for transfluthrin adsorption and become another exposure medium in the air compartment in addition to gaseous transfluthrin. According to Eq. (3), the transfluthrin proportion being absorbed on PM1 airborne particles is found to be around 0.11% relative to the quantity present in the gaseous phase. Consequently, nearly the totality of transfluthrin being present in the air compartment is in the gaseous phase.

Table 2: Peak concentrations determined via the HS-PTR-MS experimental measurements (gaseous phase) and the ConsExpo model

Exp.	Measured peak concentration (µg.m ⁻³)	ConsExpo peak concentration (µg.m ⁻³)
A	4.9±0.8	25.6
B	8.5±0.6	45.7
C	5.6±0.5	42.2

In addition, we compared the experimental data, to those modelled with the ConsExpo 4.0 software (Figure 3), largely used for exposure evaluations to consumer products (Hahn et al., 2010). The peak concentrations evaluated by ConsExpo (Table 2) are much higher than the measured concentrations. The ConsExpo model does actually not take into account the eventual sorption effects (airborne particles, indoor surfaces and settled dust) (Delmaar et al., 2005) that can however considerably lower the gaseous transfluthrin concentration. A large proportion of emitted transfluthrin is actually likely to be adsorbed on those different surfaces. According to the model of Weschler and Nazaroff (2008 and 2010) and considering the available surfaces of the test room, the proportion of transfluthrin assumed to be adsorbed on indoor surfaces (walls, ceiling, floor, suspended particles and dust) is evaluated to be around 90%. Several authors find agreeing results on indoor surfaces during the application of household pyrethroids (Class and Kintrup, 1991; Matoba et al., 2004; Pentamwa et al., 2011). Finally, Vesin et al. (2013) found on the present dataset a 81%- to 86%-deviation between two mass balance approaches, one based on the weighing of the refills (total transfluthrin spread in the room) and the other based on the HS-PTR-MS measurements, which only take into account the transfluthrin present in the air gaseous phase. The proportion of transfluthrin being adsorbed on indoor surfaces therefore appears to be significant and can act as a secondary source of emission due to the reversible nature of the adsorption mechanism.

Based on the mass emission rates (E_R , $\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) determined in Vesin et al. (2013) for the three experiments (Table 1), different application scenarios are then built to evaluate the influence of emission conditions on the gaseous transfluthrin concentration. Assuming that ventilation is the only elimination mechanism occurring in the air compartment, the

increasing gaseous concentration profile during the spreading of pesticide is governed by the following Eq. (6):

$$C_g(t) = \frac{E_R}{k_{AER} \cdot V} + (1 - e^{-k_{AER} \cdot t}) \quad (6)$$

Where t is the time (h), $C_g(t)$ is the transfluthrin gaseous phase concentration in the room ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), k_{AER} is the air exchange rate constant (h^{-1}), E_R is the mass emission rate of the vaporizer ($\mu\text{g}\cdot\text{h}^{-1}$) and V is the volume of the chamber and of the sampling tubing (m^3) ($V = 32.3 \text{ m}^3 + 0.35 \text{ m}^3$).

The influence of ventilation is tested by applying different air exchange rate constants, of 0.14 h^{-1} , 0.35 h^{-1} , 0.5 h^{-1} and 1.0 h^{-1} respectively. Thus, the realistic worst-case conditions applied during experiments to simulate poor aeration during the night ($k_{AER} = 0.14 \text{ h}^{-1}$ and 0.35 h^{-1}) are compared to the typical residential ventilation conditions ranging from 0.5 h^{-1} to 1.0 h^{-1} . In addition, the influence of the spreading duration is investigated by modelling the gaseous concentrations for an 8-hour emission to simulate the case of a normal and recommended application and a 24-hour emission to model the case of high doses applications, for instance where the electric vaporizer is forgotten plugged in all day long (Figure 2).

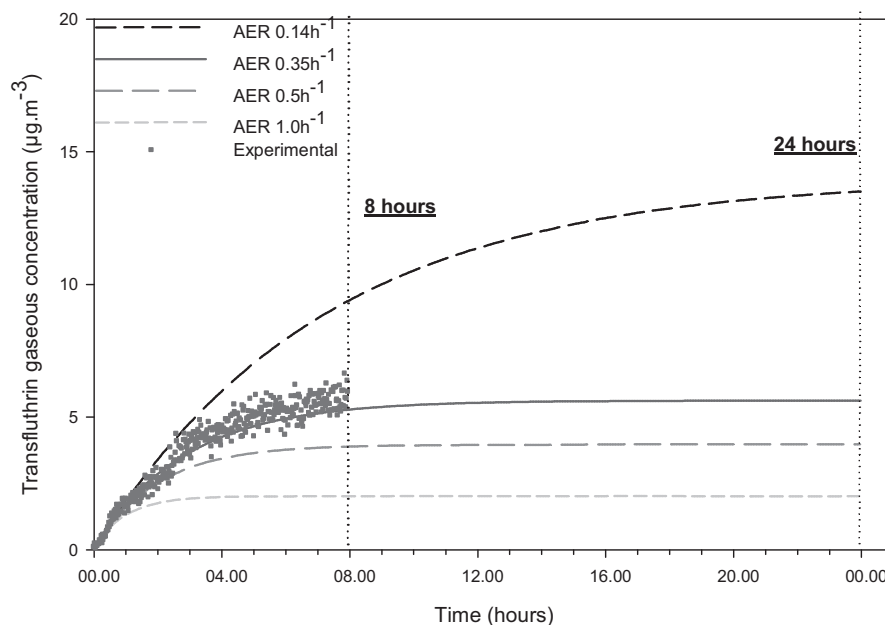


Figure 2: Modelled gaseous concentration profiles of transfluthrin for different application scenarios based on experiment C.

The resulting peak concentration ranges for the different experiments after 8-hour and 24-hour emissions respectively, are displayed in Table 3, as well as the steady-state concentrations and the emission duration needed to reach the steady-state maximum concentrations.

Table 3: Modelled gaseous concentration ranges for different application scenarios (AER and emission duration)

AER (h ⁻¹)	Concentration after 8 h emission (µg.m ⁻³)	Concentration after 24 h emission (µg.m ⁻³)	Steady-state concentration (µg.m ⁻³)	Time to reach steady-state concentration (within 1%) (h)
0.14	8.1-11.0	11.5-15.7	11.9-16.4	32.9
0.35	4.5-6.1	4.8-6.5	4.8-6.5	13.2
0.5	3.3-4.5	3.3-4.6	3.3-4.6	9.2
1	1.7-2.3	1.7-2.3	1.7-2.3	4.6

According to Table 3 and Figure 3, the lower is the AER, the higher are the concentrations at the end of pesticide application (8-hour and 24-hour emissions). A similar trend is also observed for the steady-state maximum concentrations. Moreover,

these modelled data show that in the case of an overdose application (24-hour spreading), low AER values (here 0.14 h^{-1}) lead to significantly higher concentrations compared to an 8-hour emission. In the case the electric vaporizer is forgotten plugged in in a poorly ventilated room, the resulting exposure concentrations are therefore higher. On the contrary, the data reveal that in the case of a correct ventilation (AER of 0.5 and 1.0 h^{-1} , and even for an AER of 0.35 h^{-1}), the gaseous concentrations are similar for an 8-hour and a 24-hour emission. In other words, a correct AER prevents a significant increase of pesticide concentration in indoor atmosphere. Ventilation therefore appears to be a crucial parameter to avoid reaching significantly higher concentrations. In the case of insufficient ventilation, the spreading duration also plays a significant role as regards the gaseous exposure concentrations that can be increase of 40% for the 0.14 h^{-1} AER condition between an 8-hour and a 24-hour application.

3.2. Exposure assessment

The inhalation exposure of transfluthrin depends on its concentration in all the media that are in contact with the lung. This is the case for both the gaseous and the particulate phase (for the smaller particles). According to the Weschler and Nazaroff model (2008), due to the very small proportion of transfluthrin being present under the particulate phase ($<0.11\%$, see section 3.1), the exposure via the inhalation of particles was neglected.

The average inhaled concentrations for various exposure durations are presented in Table 4 for the lowest AER (0.14 h^{-1}). The concentrations integrated on 1 hour of vaporizer use (in the area of the maximal concentration measured), 1 week and 5 months with a use of the vaporizer 8 hours per day, are 8.3 , 1.8 and $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. These integrated concentrations correspond to a realistic exposure scenario

(1 h of exposure around the peak during the night, 1 week of exposure or several months during the blood-feeding period of mosquitos). These inhaled concentrations could be directly compared with toxicity indicators obtained in toxicological studies (no observed adverse effect levels, NOAELs) in order to determine a margin of exposure (i.e. the ratio between human exposure and NOAELs obtained in animal toxicity testing). For inhalation exposures, the respiratory and central nervous systems appear to be the main targets of transfluthrin. Mice were exposed by inhalation during 45 min to an aerosol (94.5% pure) of transfluthrin. A respiratory rate reduction was observed at 46 mg.m⁻³ leading to define a NOAEL at 11 mg.m⁻³ (ACP, 1997). In the first public version of Competent Authority Report for transfluthrin (CAR, 2010), a NOAEL of 15 mg.m⁻³ was identified after a daily inhalation exposure (6.5 h per day) of pups from postnatal days 10 to 16 (6 days) in mammals, based on an increase in muscarinic receptor levels in the brain cortex at day 17. Thus the lowest NOAEL at 11 mg.m⁻³ could be used for acute (1 h) to subacute (several days, 1 week) exposure duration. In subchronic toxicity studies (28 and 90 days), NOAELs between 36 and 46 mg.m⁻³ were identified after daily inhalation exposures (6 h per day, 5 days per week) of rats, based on minor clinical chemistry changes at 168 mg.m⁻³ and tremors, increased motility and bristling or ungroomed coats at 220 mg.m⁻³ (ACP, 1997). The lowest NOAEL at 36 mg.m⁻³ could be used for a 5-month exposure duration in human. After a temporal adjustment ($\times 6 \text{ h} / 8 \text{ h}$ and $\times 5 \text{ d} / 7 \text{ d}$), the NOAEL becomes 19 mg.m⁻³. There are no chronic toxicological studies.

Table 4: 1-hour, 1-week and 5-month inhalation exposure to transfluthrin and corresponding margins of exposure, during the use 8 h per day of an electric vaporizer with low (0.14 h^{-1}) air exchange rate.

Exposure duration	Average inhaled concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	NOAEL ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	Margin of exposure
1 h	8.3	11 000	1 300
1 week	1.8	11 000	6 100
5 months	1.8	19 000	10 500

As indicated in Table 4, margins of exposure range from 1300 to 10500, indicating that adverse effects are not likely to occur (the decision threshold could vary from 100 to 1000 according to the availability of toxicity data (US EPA, 1993). No margin of exposure could be calculated for chronic exposures in the absence of NOAEL. In the case of the 1 h exposure duration, the margin of exposure is close to the decision threshold (1300 versus 1000) derived from the NOAEL obtained in the sensory irritation study. If no adverse effects are theoretically expected, it would probably be relevant to consider a more-in-depth evaluation. These should include multipathways and multi compounds approach.

Although other exposure pathways can occur, as published for other pyrethroid, for instance permethrin (Zartarian et al., 2012), this first tier evaluation was limited to inhalation. Regarding their specific time-activity pattern, including crawling on the floor and hand-to-mouth contact, children are likely to be exposed to the active substance through other exposure routes such as dermal contact with surfaces (floor especially) and ingestion of settled dust. Due to the high exposure concentrations that are likely to be present on the room surfaces (Vesin et al., 2013) and in dust, the evaluation of the ingestion and dermal exposure doses could therefore be relevant to get a more exhaustive evaluation of the exposure.

Considering the ingestion route, on the basis of a $\log(K_{OA})$ for transfluthrin equal to 8.43 (Vesin et al., 2012) and of a transfluthrin concentration in the gaseous phase of $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (averaged inhaled concentration for 8 hours), the mass fraction of transfluthrin in dust can be estimated to $48.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ according to the SVOC partitioning model between the gaseous phase and the settled dust (Weschler and Nazaroff, 2010). Using a mean dust intake rate of $60 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$ for a child (US EPA, 2011), we can calculate that mean intake via dust ingestion would be equal to $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$. Breathing $8.9 \text{ m}^3\cdot\text{day}^{-1}$ (for a 2-3 years child) of air containing $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of transfluthrin leads to an intake of $16 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$. Inhalation intake is thus expected to be more than 5 times higher than ingestion one. (Details of ingestion exposure are provided in supplemental material).

Considering dermal route, Weschler and Nazaroff (2012) recently proposed a framework to assess relative importance of inhalation and dermal pathway to exposure, based on the chemical properties of SVOCs. Considering the chemical characteristics of transfluthrin (Vesin et al., 2012), application of this model leads to expect a dermal contribution of the same order of magnitude than inhalation one (Details of dermal route are provided in supplemental material).

To sum up, dermal pathway is expected to double inhalation exposure and ingestion to add 20%. This reinforces the need for a more in depth integrated risk assessment.

In addition, to take into account all chemicals which could be emitted by the vaporizers and more generally present indoors have similar properties to transfluthrin (sensory irritations, neurodevelopmental effects), a cumulative approach considering other substances with similar mode of action, for instance, other pyrethroids, would be a perspective to this first step of a risk assessment of electric vaporization of transfluthrin.

Acknowledgments. This project has been supported by the French Agency for Food, Environmental and Occupational Health Safety (ANSES, project EST-2008/1/37). Aude Vesin received a doctoral grant from the French Environment and Energy Management Agency (ADEME) and the French National Centre for Scientific Research (CNRS).

Supplemental material

Comparison between inhalation and dermal pathways

Thanks to the model developed by Weschler and Nazaroff (2012), based on physico-chemical properties of SVOCs, the dermal exposure can be compared to the inhalation intake.

Depending on the value of skin-surface lipid to gas-phase partitioning coefficient (K_{lg}) and to the molecular weight of the SVOC, the amplitude of dermal pathways can be determined relative to inhalation pathways. According to Weschler and Nazaroff (2012), K_{lg} can be calculated with Eq. (S1):

$$K_{lg} = 0.74 \cdot \log(K_{ow}) + \log(H) + \log(RT) \quad (S1)$$

Where K_{lg} is the skin-surface lipid to gas-phase partitioning coefficient, K_{ow} is the octanol to water partitioning coefficient, H is the Henry's law constant ($\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}$), R is the the gas constant ($0.0821 \text{ atm}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), and T is the temperature (K).

The physico-chemical characteristics of transfluthrin (Vesin et al., 2012) needed for the comparison are the following: molecular weight of $370 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Henry's law constant at 20°C of $2.57 \times 10^{-5} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\log K_{ow} = 5.46$ at 20°C . The Henry's law constant H expressed in $[\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}]$ needs to be converted in $[\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}]$ as follows: $[\text{M}\cdot\text{atm}^{-1}] = 1/[\text{atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}] \times 1000$, which leads to $H = 38.9 \text{ M}\cdot\text{atm}^{-1}$.

As a result, the skin-surface lipid to gas-phase partitioning coefficient $\log(K_{lg})$ is equal to 7. According to the partitioning model of Weschler and Nazaroff (2012) (Figure S1), the dermal and inhalation exposure to transfluthrin are therefore expected to be of the same order of magnitude.

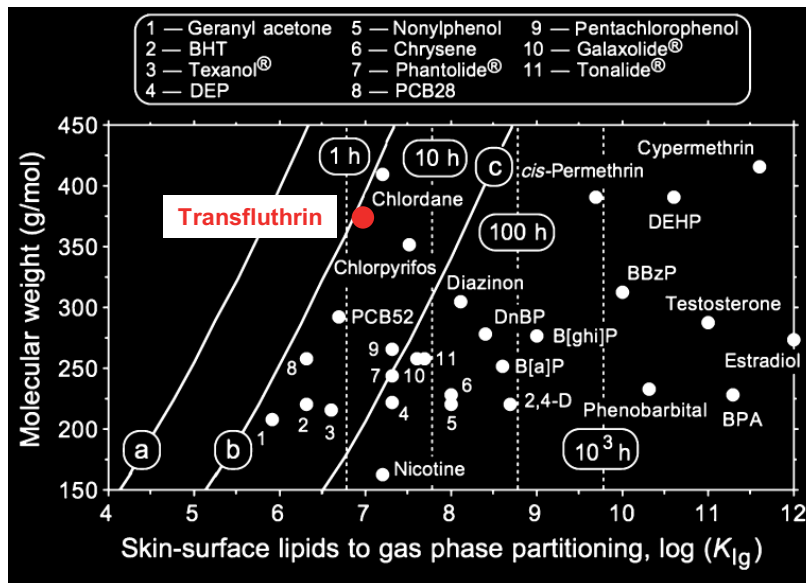


Figure S1: Relationships between molecular weight and skinsurface lipid to gas-phase partitioning coefficient (K_{lg}) for SVOCs. Solid lines demark scales for human exposure and uptake from the gas phase via inhalation as compared to upperbound dermal processing. For line a, inhalation intake is estimated to exceed the maximum rate of dermal uptake by 10 \times . For line b, inhalation intake and potential dermal uptake are approximately equal. For line c, the potential rate of dermal uptake is roughly 10 \times as large as the rate of inhalation intake. (Source : Weschler and Nazaroff, 2012)

Comparison between inhalation and ingestion pathways

The SVOC partitioning model between the gaseous phase and the settled dust allows estimating the mass fraction of transfluthrin in dust $X_{dust,pred}$, on the basis of the mean gaseous phase concentration (Weschler and Nazaroff, 2010), according to Eq. (S2):

$$X_{dust,pred} = \frac{f_{om_dust} \cdot K_{OA} \cdot C_g}{\rho_{dust}} \quad (S2)$$

Where $X_{dust,pred}$ is the predicted mass-fraction of SVOC in dust (mg of dust-associated SVOC per g of dust), K_{OA} is the partitioning coefficient between octanol and air, C_g is the equilibrium concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of the SVOC in the gaseous phase and f_{om_dust} is the volume fraction of organic matter associated with settled dust and ρ_{dust} is the density of settled dust ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$). According to the recommendations of Weschler and Nazaroff (2010), f_{om_dust} was assumed to be 0.2 and ρ_{dust} was set as $2.0 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$.

On the basis of a $\log(K_{OA})$ for transfluthrin equal to 8.43 (Vesin et al., 2012) and of a transfluthrin concentration in the gaseous phase of $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (averaged inhaled concentration for 8 hours), the mass fraction of transfluthrin in dust can be estimated to $48.4 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Afterwards, assuming a mean dust intake rate of $60 \text{ mg}\cdot\text{day}^{-1}$ for a child (US EPA, 2011), we can calculate, assuming a 100% absorption that overestimates intake, that mean transfluthrin intake via dust ingestion would be equal to $2.9 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$. In the meanwhile, breathing $8.9 \text{ m}^3\cdot\text{day}^{-1}$ (for a 2-3 years child), of air containing $1.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ of transfluthrin, leads to an inhalation intake of $16 \mu\text{g}\cdot\text{day}^{-1}$. The predicted ingestion is thus more than 5 times lower than the inhalation intake one.

References

ACP. Advisory Committee on Pesticides. Transfluthrin Use as a Public Hygiene Insecticide. Available from: www.pesticides.gov.uk/Resources/CRD/ACP/165_transfluthrin.pdf. United Kingdom. 1997. 74 p.

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids. Available from: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp155.pdf. US Department of Health and Human Services, Public Health Service. 2003. 328 p.

Bekarian N, Payne-Sturges D, Edmondson S, Chism B, Woodruff TJ. Use of point-of-sale data to track usage patterns of residential pesticides: methodology development. *Environ Health* 2006;5:1-15.

Berger-Preiss E, Koch W, Gerling S, Kock H, Appel KE. Use of biocidal products (insect sprays and electro-vaporizer) in indoor areas – exposure scenarios and exposure modelling. *Int J Hyg Environ Health* 2009;212:505-18.

Bouvier G, Blanchard O, Momas I, Seta N. Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: A French pilot study. *Sci Total Environ* 2006;366:74–91.

Bradman A, Whyatt RM. Characterizing exposures to nonpersistent pesticides during pregnancy and early childhood in the National Children’s Study: a review of monitoring and measurement methodologies. *Environ Health Perspect* 2005;113:1092-99.

Bremmer HJ, Blom WM, van Hoeven-Arentzen PH, Prud’homme de Lodder LCH, van Raaij MTM, Straetmans EHF, van Veen MP, van Engelen JGM. Pest control products

fact sheet to assess the risks for the consumer. Available from: www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/320005002.pdf. Updated version for ConsExpo 4. RIVM Report 320005002/2006. 2006. 80 p.

CDC. Center for Disease Control and Prevention. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Available from: www.cdc.gov/exposurereport/pdf/fourthreport.pdf. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, National Center of Environmental Health. 2009. 529 p.

Class TJ, Kintrup J. Pyrethroids as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence. *Fresenius J Anal Chem* 1991;340:446-53.

Clayton CA, Pellizzari ED, Whitmore RW, Quackenboss JJ, Adgate J, Sefton K. Distributions, associations, and partial aggregate exposure of pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (MNCPEs). *J Expo Anal Environ Epidemiol* 2003;13:100-11.

Coats JR. Mechanisms of Toxic Action and Structure-Activity Relationships for Organochlorine and Synthetic Pyrethroid Insecticides. *Environ Health Perspect* 1990;87:255-62.

CAR. Competent Authority Report. Transfluthrin Product-type 18 (insecticides, acaricides and products to control other arthropods) Available from: https://circabc.europa.eu/sd/d/57db8369-fc84-4e2f-b3ee-c876fd434ee5/Transfluthrin_Doc%20I_public%20version_first%20draft-JUL2010.pdf. Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. The Netherlands. 2010. 35 p.

Delmaar JE, Park MVDZ, van Engelen JGM 2005 ConsExpo 4.0, Consumer Exposure and Uptake Models. Program Manual. Bilthoven, the Netherlands: National Institute for Public Health and the Environment (RIVM). Report 320104004. 2005. 72 p.

Directive 98/8/EC of the European parliament and of the council of 16 February 1998 concerning the placing of biocidal products on the market. Official Journal of the European Communities. 1998;L 123/1.

European Commission. Commission Staff Working Document on Implementation of the Community for Endocrine Disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife. Brussels, Belgium. 2004;SEC(2004)1372.

Feo ML, Eljarrat E, Barcelo D. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. Trends Anal Chem 2010;29:692-705.

Frederiksen M, Bergsoe NC, Kolarik B, Spilak M, Beko G, Gustavsen S, Clausen G, Gunnarsen L. Seasonal Variation in Monthly Average Air Change Rates Using Passive Tracer Gas Measurements. Proceedings of the Twelfth International Conference on Indoor Air Quality and Climate. Austin, TX; 2011. Abstract N° 317. 6 p.

Grey CNB, Nieuwenhuijsen MJ, Golding J. Use and storage of domestic pesticides in the UK. Sci Total Environ 2006;368:465-70.

Hahn S, Schneider K, Gartscher S, Heger W, Manglesdorf I. Consumer exposure to biocide – identification of relevant sources and evaluation of possible health effects. Environ Health 2010;9:1-7.

Horton MK, Jacobson JB, McKelvey W, Holmes D, Fincher B, Quantano A, Diaz BP, Shabbazz F, Shepard P, Rundle A, Whyatt RM. Characterization of residential pest control products used in inner city communities in New York City. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2010;21(3):291-301.

Ila HB, Topaktas M, Rencuzogullari E, Kayraldiz A, Donbak L, Daglioglu YK. Genotoxic potential of cyfluthrin. *Mutat Res* 2008;656:49-54.

Kocaman AY, Topaktaş M. The in vitro genotoxic effects of a commercial formulation of alpha-cypermethrin in human peripheral blood lymphocytes. *Environ Mol Mutagen* 2009;50: 27-36.

Kolaczinski JH, Curtis CF. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate. *Food Chem Toxicol* 2004;42:697-706.

Leng G, Kühn KH, Wieseler B, Idel H. Metabolism of (S)-bioallethrin and related compounds in humans. *Toxicol Lett* 1999;107:109-21.

Leva P, Katsoyiannis A, Barrero-Morero J, Kephelopoulos S, Kotzias D. Evaluation of fate of the active ingredients of insecticides sprays used indoors. *J Environ Sci Health, Part B* 2009;44:51-7.

Lindinger W, Hansel A, Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) – Medical applications, food control and environmental research. *Inter J Mass Spectrom* 1998;173:191-241.

Little JC, Weschler CJ, Nazaroff WW, Liu Z, Cohen Hubal EA. Rapid methods to estimate potential exposure to semivolatile organic compounds in the indoor environment. *Environ Sci Technol* 2012;46(20):11171-8.

Lucas JP, Ramalho O, Kirchner S, Ribéron J. Etat de la ventilation dans le parc de logements français. CSTB Division Santé, Pôle Expologie des Environnements Intérieurs. Report DESE/SB-2009-37. 2009. 84 p.

Matoba Y, Inoue A, Takimoto Y. Clarifying behavior of prallehrin evaporated from an electric vaporizer on the floor and estimating associated dermal exposure. *J Pest Sci* 2004;29:313-21.

Morgan MK, Sheldon LS, Croghan CW, Jones PA, Chuang JC, Wilson NK. An observational study of 127 preschool children at their homes and day care centers in Ohio: Environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environ Res* 2007;104:266-74.

Nazimek T, Wasak M, Zgrajka W, Turski WA. Content of transfluthrin in indoor air during the use of electr-vaporizers. *Ann Agric Environ Med* 2011;18:85-8.

Pang Y, MacIntosh DL, Camann DE, Ryan PB. Analysis of aggregate exposure to chlorpyrifos in the NHEXAS-Maryland investigation. *Environ Health Perspec* 2002;110:235-40.

Pankow JF. Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficient. *Atmos Environ* 1998;32:1493-7.

Pentamwa P, Kanaratanadilok N, Oanh NTK. Indoor pesticide application practices and levels in homes of Bangkok Metropolitan Region. *Environ Monitor Assess* 2011;181:363–72.

Ribéron J, O’Kelly P. MARIA: an experimental tool at the service of indoor air quality in housing sector. *Proceedings of the Ninth International Conference on Indoor Air Quality and Climate*. Monterey, CA; 2002;3:191-5.

Rosenberg AM, Semchuk KM, McDuffie HH, Ledingham DL, Cordeiro DM, Cessna AJ, Irvine DG, Senthilselvan A, Dosman JA. Prevalence of antinuclear antibodies in a rural population. *J Toxicol Environ Health, Part A* 1999;57:225-36.

Schweizer C, Edwards RD, Bayer-Oglesby L, Gauderman WJ, Ilacqua V, Jantunen MJ, Lai HK, Nieuwenhuijsen M, Kunzli N. Indoor time-microenvironment-activity patterns in seven regions of Europe. *Expo Sci Environ* 2007;17(2):170–81.

Shafer TJ, Meyer DA, Crofton KM. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: critical review and future research needs. *Environ Health Perspect* 2005;113:123-36.

Shukla Y, Yadav A, Arora A. Carcinogenic and cocarcinogenic potential of cypermethrin on mouse skin. *Cancer Lett* 2002;182:33-41.

Spengler JD, Samet JM, McCarthy JF. *Indoor Air Quality Handbook*. McGraw-Hill Professional, Inc.: New York. ISBN 978-0-07-445549-4. 2001. 1488 p.

Soderlund DM, Clark JM, Sheets LP, Mullin LS, Piccirillo VJ, Sargent D. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. *Toxicology* 2002;171: 3–59.

Tulve NS, Egeghy PP, Fortmann RC, Whitaker DA, Nishioka MG, Naeher LP, Hilliard A. Multimedia measurements and activity patterns in an observational pilot study of nine young children. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2008;18(1):31-44.

US EPA. Guidelines for Exposure Assessment. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, Risk Assessment Forum. Report EPA/600/Z-92/001. *Federal Register*. 1992;57(104):22888-938.

US EPA. Reference Dose (RfD): Description and Use in Health Risk Assessments. Available from: <http://www.epa.gov/iris/rfd.htm#1.1>. 1993.

US EPA. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Cypermethrin – Case No. 2130. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Available from: www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/cypermethrin_red.pdf. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Report EPA-HQ-OPP-2005-0293-0036. 2006. 117 p.

US EPA. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin – Case No. 2510. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Available from: www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/permethrin_red.pdf. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Report EPA 738-R-06-017. 2006. 195 p.

US EPA. Exposure factors handbook: 2011 edition. Available from: <http://www.epa.gov/ncea/efh/pdfs/efh-complete.pdf>. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Report EPA/600/R-09/052F. 2011. 1435 p.

Vesin A, Bouchoux G, Quivet E, Temime-Roussel B, Wortham H. Use of the HS-PTR-MS for on-line measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments. *Anal Bioanal Chem* 2012;403:1907-21.

Vesin A, Quivet E, Temime-Roussel B, Wortham H. Indoor transfluthrin concentration levels during the application of electric vaporisers using a Proton-transfer-reaction Mass Spectrometer. *Atmos Environ* 2013;65:123-8.

Weschler CJ, Nazaroff WW. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos Environ* 2008;42:9018–40.

Weschler CJ, Nazaroff WW. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmos Environ* 2010;44:3609–20.

Weschler CJ, Nazaroff WW. SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor Air* 2012;22(5):356–77.

Whyatt RM, Camann DE, Kinney PL, Reyes A, Ramirez J, Dietrich J, Diaz D, Holmes D, Perera FP. Residential Pesticide Use during Pregnancy among a Cohort of Urban Minority Women. *Environ Health Perspect* 2002;110(5):507-14.

Whyatt RM, Garfinkel R, Hoepner LA, Holmes D, Borjas M, Williams MK, Reyes A, Rauh V, Perera FP, Camann DE. Within- and between-home variability in indoor air insecticide levels during pregnancy among an inner-city cohort from New York city. *Environ Health Perspect* 2007;115(3):383-9.

Wilson NK, Strauss WJ, Iroz-Elardo N, Chuang JC. Exposures of preschool children to chlorpyrifos, diazinon, pentachlorophenol, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over 3 years from 2003 to 2005: A longitudinal model. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2010;20:546–58.

Zartarian V, Xue J, Glen G, Smith L, Tolve N, Tornero-Velez R. Quantifying children's aggregate (dietary and residential) exposure and dose to permethrin: application and

evaluation of EPA's probabilistic SHEDS-Multimedia model. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2012;22(3):267–73.

E.1.2. Synthèse des résultats

En raison de la moindre qualité des données HS-PTR-MS pour la pralléthrine (fréquence de temps de mesure plus faible), l'étude des niveaux d'exposition par inhalation est focalisée sur les expériences A, B et C, impliquant les diffuseurs électriques contenant de la transfluthrine, en formulation solide et liquide (Vesin *et al.*, 2013).

La comparaison des données expérimentales de concentration mesurées pendant la campagne à la maison MARIA et des données modélisées par le logiciel ConsExpo 4.0 montrent dans un premier temps une surestimation significative du modèle. Les équations sous-jacentes implémentées dans le logiciel ne prennent en effet pas en compte les effets de l'adsorption sur les surfaces, qui, d'après le bilan de masse, éliminent néanmoins du compartiment air plus de 80 % en masse de la transfluthrine épanchée. Cette observation souligne par conséquent l'importance de réaliser des mesures de terrain pour évaluer le plus précisément possible les concentrations qui peuvent être attendues lors de ce type d'application.

Les différents scénarii d'application proposés montrent ensuite que le taux de renouvellement d'air et la durée de branchement des prises sont des paramètres ayant une influence décisive sur les concentrations en phase gazeuse. Le taux de renouvellement d'air apparaît même comme le garant quasi-exclusif d'une qualité de l'air acceptable. En effet, la valeur du TRA est directement liée à la durée nécessaire pour atteindre la concentration d'équilibre. Ainsi, quelque soit la durée du branchement, la concentration en pesticide n'augmentera plus après 4 h 35 min dans le cas d'un renouvellement d'air de 1 h^{-1} . En revanche, dans le cas d'un renouvellement plus faible ($\text{TRA} = 0,14 \text{ h}^{-1}$), la concentration continue d'augmenter pendant près de 33 heures. Ces scénarii d'exposition montrent donc que la ventilation a une importance primordiale pour limiter les niveaux de concentration dans la pièce d'étude, mais également pour modérer l'influence de la durée de branchement des prises.

En ce qui concerne l'évaluation de l'exposition, différents scénarii sont construits sur la base de données de littérature disponibles. Seules les concentrations en phase gazeuse sont par ailleurs considérées pour cette estimation, en raison de la proportion négligeable de pesticide en phase particulaire en suspension, évaluée à 0,11 % en masse. Enfin, dans une perspective d'évaluation d'un scénario le plus pessimiste, les données de concentration recueillies pour l'expérience B, qui montrent les niveaux de concentration les plus élevés en raison d'un faible TRA ($0,14 \text{ h}^{-1}$), sont utilisées. Pour l'évaluation de l'exposition aigue, une durée d'exposition de 1 h pendant l'application est considérée (pic de concentration) ainsi qu'une exposition de 8 h par jour pendant une semaine. En ce qui concerne l'exposition sub-chronique, une exposition de 8 h par

jour à raison d'une application par jour pendant 5 mois est prise en compte (Bremmer *et al.*, 2006 ; CAR, 2010 ; Hahn *et al.*, 2010). Enfin, en raison d'un manque de données toxicologiques à long-terme, aucun scénario d'exposition chronique n'est examiné.

Le calcul des marges de sécurité, comprises en 1300 et 10500, montre que l'exposition par inhalation lors de l'application de ces diffuseurs n'engendre a priori pas de risque d'effets sur la santé, et ce, même dans le cas d'un scénario défavorable avec un renouvellement d'air faible. Par ailleurs, l'évaluation simplifiée des autres voies d'exposition montre que l'exposition par contact cutané est susceptible d'être d'un ordre de grandeur comparable à l'exposition par inhalation. L'exposition par ingestion de poussières semble en revanche être moins importante. Avant de conclure à une innocuité totale de ces produits insecticides, il est par conséquent nécessaire de réaliser une évaluation intégrée de l'exposition, incluant toutes les voies potentielles d'exposition. Par ailleurs, il serait pertinent de prendre en compte les éventuels effets de synergie provenant de l'application simultanée de substances actives et d'additifs de formulation, notamment en ce qui concerne les diffuseurs à recharge liquide.

E.2. Sprays aérosol

L'évaluation des effets sanitaires dus à l'exposition par inhalation des particules émises par les sprays insecticides commerciaux est réalisée en première approche à l'aide du logiciel ConExpo 4.0. Pour évaluer les effets éventuels sur la santé des particules en suspension dans l'air, les gammes de taille mesurées à l'aide de l'HR-ToF-AMS et du SMPS sont en effet trop restreintes et limitent la pertinence de l'évaluation. D'après la norme ISO 7708 (1996), les fractions granulométriques qui doivent être utilisées dans l'évaluation des effets sanitaires sont la fraction inhalable, la fraction thoracique, et la fraction respirable (cf. A.1.1.1), en fonction des effets sanitaires qui peuvent être attendus. En pratique, ce sont souvent les PM₁₀ qui sont utilisées pour évaluer la proportion de particules qui pénètrent jusque dans les voies respiratoires non ciliées (région alvéolaire), où ont lieu les échanges avec la circulation sanguine (OMS, 1999).

Le logiciel ConsExpo 4.0, utilisé selon les recommandations de Delmaar et Bremmer (2009) permet d'évaluer les concentrations d'exposition pour les composés adsorbés sur des particules de diamètre compris entre 0 et 20 µm. Ces concentrations sont déterminées à partir des propriétés physico-chimiques des substances actives présentes mais également de la durée d'épandage, des différents paramètres caractéristiques du spray commercial utilisé et de la pièce où l'épandage a lieu (Annexe 3).

Les concentrations déterminées par le logiciel ConsExpo sont comparées aux concentrations déterminées expérimentalement à l'aide de l'HR-ToF-AMS (Figure 50).

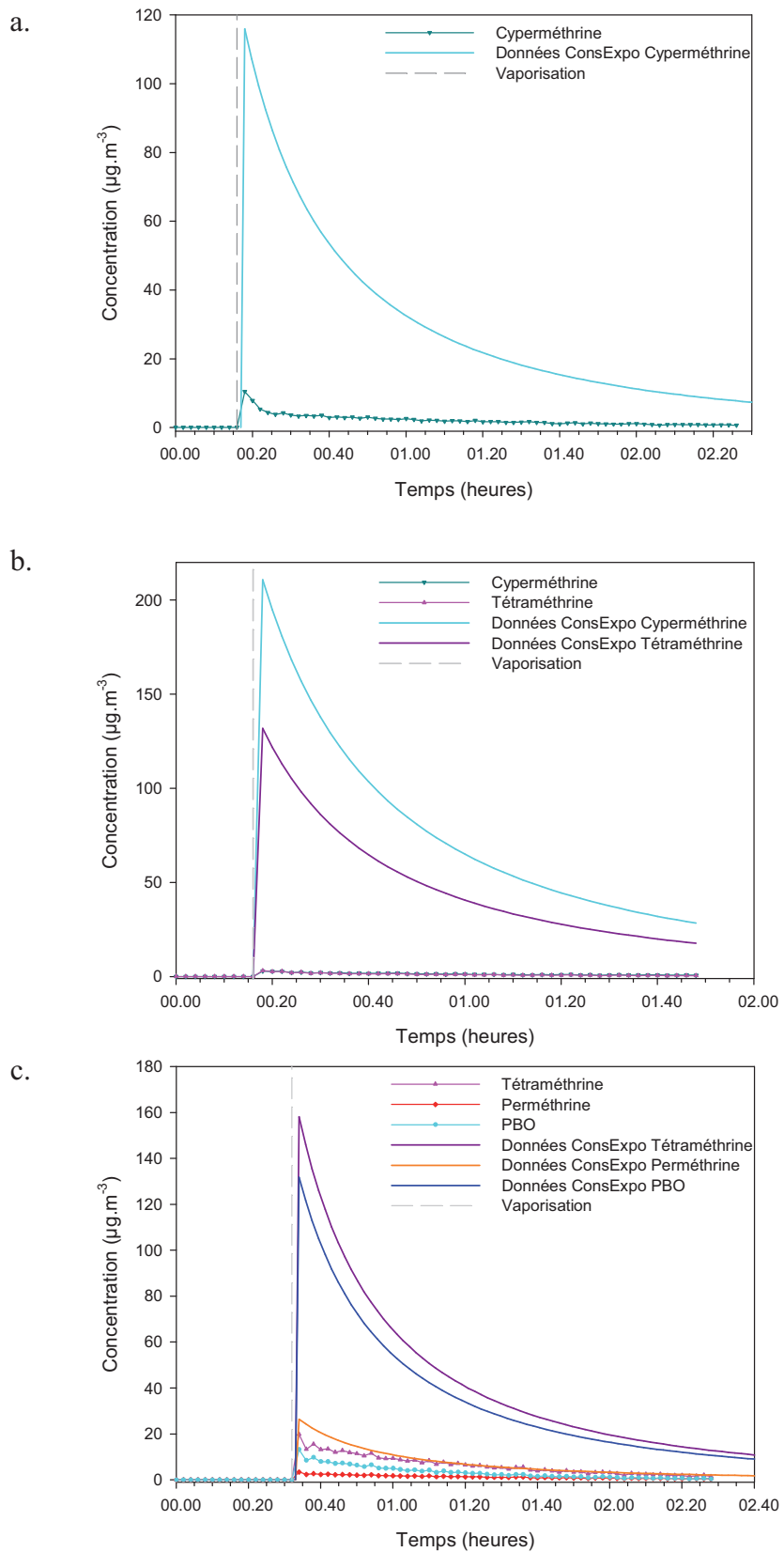


Figure 50 : Profils temporels de concentration des substances actives déterminées expérimentalement et à l'aide du logiciel ConsExpo pour le spray Cobra (a), Casino (b) et Caussade (c)

En toute logique, les concentrations modélisées sont très significativement supérieures aux concentrations expérimentales, en raison de la gamme de taille plus importante prise en compte par le logiciel (Tableau 27, Tableau 28 et Tableau 29). Par ailleurs, les phénomènes d'élimination considérés par ConsExpo sont similaires aux principaux mécanismes décrits en D.2.2. : le renouvellement d'air et le dépôt gravitationnel des particules. La modélisation de ces phénomènes conduit à des constantes cinétiques d'élimination de l'ordre de $1,9 \text{ h}^{-1}$, qui sont donc d'un ordre de grandeur tout à fait comparable aux constantes cinétiques déterminées expérimentalement.

Les doses d'exposition par inhalation des particules épandues pendant l'heure qui suit l'épandage sont ensuite calculées à l'aide du logiciel ConsExpo pour un adulte de 70 kg et un enfant de 15 kg en exercice physique léger (Annexe 3, Tableau 27, Tableau 28 et Tableau 29). Ces valeurs, déterminées en première approche par une modélisation simplifiée de l'exposition, sont significativement inférieures aux DJA (OCS, 2012). Elles montrent par conséquent qu'il n'existe a priori pas de risque particulier lors de l'inhalation des particules émises pendant l'épandage de sprays insecticides commerciaux.

Tableau 27 : *Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de cyperméthrine épandues par le spray Cobra*

Cobra	Cyperméthrine
Pic de concentration expérimental ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [$D_{va} = 50\text{-}855 \text{ nm}$] avec diamètre de coupure à 470 nm	4,2-10,2
Pic de concentration ConsExpo ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [0-20 μm]	116
Moyenne concentrations ConsExpo 1h ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) [0-20 μm]	51,6
DJA ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$)	50
Dose exposition aigue par inhalation 1h adulte ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	1,3
Dose exposition aigue par inhalation 1h enfant ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2,2

Tableau 28 : *Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de cyperméthrine et de tétraméthrine épandues par le spray Casino*

Casino	Cyperméthrine	Tétraméthrine
Pic de concentration expérimental ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [$D_{va} = 50-855$ nm] avec diamètre de coupure à 470 nm	2,9-4,7	3,1-4,6
Pic de concentration ConsExpo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [0-20 μm]	211	132
Moyenne concentrations ConsExpo 1h ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [0-20 μm]	93,8	58,6
DJA ($\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	50	20
Dose exposition aigue par inhalation 1h adulte ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	2,3	1,4
Dose exposition aigue par inhalation 1h enfant ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	3,9	2,4

Tableau 29 : *Eléments caractéristiques nécessaires à l'évaluation des doses d'exposition par inhalation des particules de tétraméthrine, de perméthrine et de PBO épandues par le spray Caussade*

Caussade	Tétraméthrine	Perméthrine	PBO
Pic de concentration expérimental ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [$D_{va} = 50-855$ nm] avec diamètre de coupure à 470 nm	17,9-19,8	3,4-3,8	11,8-13,2
Pic de concentration ConsExpo ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [0-20 μm]	158	26	132
Moyenne concentrations ConsExpo 1h ($\mu\text{g.m}^{-3}$) [0-20 μm]	70,3	11,7	58,6
DJA ($\mu\text{g.kg}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	50	20	100
Dose exposition aigue par inhalation 1h adulte ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	1,7	0,3	1,4
Dose exposition aigue par inhalation 1h enfant ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	2,9	0,5	2,4

Afin de réaliser une évaluation intégrée de l'exposition, il convient néanmoins de considérer les autres voies d'exposition, par contact cutané et par ingestion, susceptibles d'avoir une influence non négligeable sur la dose interne. Par ailleurs, les effets de synergie pouvant intervenir en raison de l'application simultanée de plusieurs substances actives et d'additifs de formulation sont également à prendre en compte pour l'évaluation sanitaire de ces sprays.

CONCLUSIONS

ET

PERSPECTIVES

Perspectives et Conclusions

L'utilisation des techniques analytiques de mesure en ligne mises en œuvre lors de ce projet a permis de réaliser un suivi des concentrations pendant et après l'épandage de produits insecticides commerciaux en atmosphère intérieure, avec une fréquence de mesure rarement atteinte. Les résultats de cette étude permettent par conséquent d'établir différentes conclusions et perspectives concernant les aspects analytiques développés dans ce projet, mais également de caractériser le comportement dynamique des composés pesticides en air intérieur et d'améliorer la connaissance des effets sanitaires qui sont susceptibles de résulter de l'application de ces produits insecticides.

D'un point de vue analytique, les outils de mesure utilisés ont dans un premier temps montré leur capacité à détecter qualitativement les composés organiques semi-volatils étudiés, à la fois dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire en suspension du compartiment air. La fréquence de mesure, cruciale pour l'étude des cinétiques et des phénomènes d'élimination est par ailleurs l'un des points forts de ces techniques, en particulier en raison de la variabilité importante des concentrations. Au travers de la mise en point de systèmes de génération permettant de disposer de flux constants et connus d'étalons en phase gazeuse et particulaire, un étalonnage rigoureux du HS-PTR-MS et de l'HR-ToF-AMS a pu être réalisé, permettant ainsi d'évaluer les concentrations absolues des substances pyréthrinoïdes. Le développement d'une nouvelle stratégie de traitement des données HR-ToF-AMS, validée par la confrontation avec les résultats d'une technique de prélèvement et d'analyse plus éprouvée, a en outre été nécessaire pour extraire la contribution des substances pesticides de la fraction organique, quantifiée par défaut.

Si ces outils analytiques se révèlent probablement plus appropriés pour la mesure de variations de concentrations que pour la quantification absolue des niveaux de concentration, notamment en raison d'une sensibilité plus faible et d'une incertitude de mesure potentiellement importante pour l'HR-ToF-AMS, ils montrent néanmoins leur capacité à donner des concentrations dont les ordres de grandeur s'avèrent fiables. Il convient par conséquent de considérer l'HS-PTR-MS et l'HR-ToF-AMS comme des outils analytiques complémentaires des techniques plus classiques, dont l'utilisation simultanée permet de réaliser un suivi précis des niveaux et des variations de concentration. L'utilisation et l'adaptation de ces techniques analytiques habituellement mises en œuvre en air extérieur, montrent ainsi leur apport décisif dans l'étude de la dynamique des polluants dans les atmosphères intérieures.

Du point de vue de la qualité de l'air intérieur, les résultats de cette étude ont permis dans un premier temps de déterminer les pics de concentration des substances actives et

les cinétiques de décroissance liés à l'application de plusieurs diffuseurs électriques et sprays insecticides commerciaux. La connaissance des durées et niveaux d'exposition pendant et après l'épandage de ces produits permet ainsi de réaliser une évaluation des effets sanitaires qui peuvent être attendus. Dans un second temps, une analyse approfondie du comportement de ces composés organiques semi-volatils et des additifs de formulation en atmosphère intérieure est proposée.

En ce qui concerne les diffuseurs électriques, les pics de concentration des substances pyréthriinoïdes en phase gazeuse sont compris entre 1,5 et 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, après 8 heures de branchement. Aucune formation significative de particules n'a en revanche pu être mise en évidence par la mesure réalisée à l'aide du SMPS. L'étude du comportement cinétique des composés en phase gazeuse montre que les décroissances sont de type exponentielle négative, ce qui permet par ailleurs de déterminer le temps de demi-vie des insecticides dans l'atmosphère intérieure et d'identifier les principaux mécanismes d'élimination. Ces temps sont compris entre 1 h 20 et 3 h 10 pour des TRA compris entre 0,14 et 0,35 h^{-1} . Le taux de renouvellement d'air s'avère par conséquent être un mécanisme prépondérant de l'élimination des composés de la phase gazeuse, permettant de limiter les niveaux et les durées d'exposition. La modélisation des distributions entre les différents compartiments présents dans les atmosphères intérieures permet par ailleurs de montrer qu'une proportion très significative est adsorbée sur les surfaces disponibles (murs, sol, plafond, poussières déposées au sol). Ces mécanismes d'adsorption, qui concernent plus de 80 % de la masse d'insecticide épandue dans la pièce, conduisent par conséquent à une limitation des concentrations maximales et à une élimination rapide de ces composés de la phase gazeuse. Toutefois, cette élimination n'est pas définitive, en raison du caractère réversible de ces phénomènes de sorption. La réémission des composés adsorbés à plus ou moins long terme est donc à prendre en compte dans une perspective d'évaluation toxicologique de l'exposition par inhalation. Par ailleurs, en raison des concentrations potentiellement élevées sur les surfaces et dans les poussières déposées au sol, les expositions par contact cutané et ingestion accidentelle de poussières doivent absolument être considérées dans une évaluation intégrée de l'exposition.

L'étude des adjuvants de formulation permet par ailleurs d'observer des différences importantes entre les recharges liquides et solides. La recharge liquide montre en effet une émission significative de composés en parallèle de l'émission de la substance pyréthriinoïde, tandis que la recharge solide diffuse quasi-exclusivement la substance active. De nombreux solvants organiques ainsi que des composés de la famille des monoterpènes ont pu être identifiés pendant le branchement de la recharge liquide. Par réaction entre certains de ces additifs et des oxydants présents dans la pièce tels que

l'ozone, une formation de formaldéhyde est par ailleurs suspectée dans le cas de l'application de la recharge liquide.

En ce qui concerne les caractéristiques des substances actives épandues pendant l'application des sprays insecticides, les résultats de cette étude montrent dans un premier temps que celles-ci sont émises en totalité sous la forme d'aérosols. En effet, à la fois la faible volatilité des substances actives et leur mode d'épandage sous forme de fines gouttelettes favorise la formation d'aérosol. La mesure HS-PTR-MS montre néanmoins l'apparition d'additifs de formulation dans la phase gazeuse au moment de l'épandage. Ces composés sont émis au moment de la pulvérisation sous forme de gouttelettes, puis s'évaporent rapidement en raison de leur caractère volatil. Les mesures réalisées à l'aide de l'OPC, de l'HR-ToF-AMS et du SMPS montrent par ailleurs que les aérosols formés au cours de la pulvérisation ont, en masse, des distributions granulométriques très déplacées vers les particules de diamètre supérieur à 1 μm , conformément aux données disponibles dans la littérature. Ces résultats posent donc la question de la pertinence des mesures HR-ToF-AMS et SMPS dans ce contexte, étant donné que la gamme de taille de particules mesurées à l'aide du SMPS est de $[D_{\text{mob}} = 11,1-1083,3 \text{ nm}]$, tandis qu'en mode MS, la gamme de taille des particules mesurées par l'HR-ToF-AMS est de $[D_{\text{va}} = 50-855 \text{ nm}]$ avec un diamètre de coupure à 470 nm. Les expériences complémentaires menées au laboratoire avec l'OPC montrent ainsi que seulement 20 % en masse des particules épandues sont effectivement mesurées par l'HR-ToF-AMS et SMPS. Les mesures réalisées dans la pièce expérimentale de MARIA permettent néanmoins d'étudier de façon très détaillée les caractéristiques de cette gamme de taille d'aérosols. En ce qui concerne les profils temporels, les mesures réalisées sur les aérosols dont le diamètre va jusqu'à 20 μm montrent des pics de concentration très élevés au moment de la pulvérisation, suivis d'une décroissance très brutale, probablement due à une évaporation importante des gouttelettes et à une sédimentation des plus grosses particules. En ce qui concerne les données HR-ToF-AMS et SMPS, suite à un pic de concentration de la fraction organique de l'ordre de 15 à 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ qui intervient dans les premières minutes après la pulvérisation, une décroissance en deux phases est observée pour la plupart des expériences réalisées. La première phase d'élimination, très rapide et brutale, a lieu dans les premières minutes de la décroissance et correspond à une phase d'évaporation des gouttelettes formées pendant la pulvérisation. La seconde phase est une élimination de type exponentielle négative, principalement gouvernée par le taux de renouvellement d'air et le dépôt des particules, conduisant à des temps de demi-vie relativement courts, de l'ordre de 18 à 36 minutes pour des renouvellements d'air de 0,5 h^{-1} . Enfin, la déconvolution de la fraction organique totale mesurée par l'HR-ToF-AMS permet d'accéder aux concentrations des substances pyréthrinoïdes et du synergisant étudiés,

dont les pics de concentration sont de l'ordre de quelques $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la gamme de taille mesurée. En considérant la fraction thoracique, approchée par les PM_{10} , les niveaux de concentration au moment de la pulvérisation sont néanmoins susceptibles d'atteindre quelques centaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, soit largement supérieurs aux concentrations qui peuvent être obtenues avec des diffuseurs électriques (1,5 à 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ après 8 heures de branchement du diffuseur).

En termes d'exploitation toxicologique, l'évaluation en première approche des effets sanitaires liés à l'exposition par inhalation aux substances actives émises pendant l'épandage des produits insecticides commerciaux étudiés ne montre a priori pas de risque particulier. Il conviendrait néanmoins de réaliser une évaluation intégrée de l'exposition, prenant en compte toutes les voies susceptibles d'influencer la dose interne totale. Par ailleurs, il serait intéressant de considérer les effets de synergie entre substances actives et avec les additifs de formulation. Enfin, en ce qui concerne spécifiquement les sprays, étant donné que la fraction granulométrique mesurée à l'aide de l'HR-ToF-AMS et du SMPS limite considérablement les applications à perspective toxicologique, une évaluation des concentrations d'exposition est également à envisager en prenant en compte une gamme de taille de particules plus large.

Les résultats novateurs de cette étude permettent par conséquent de compléter, par des mesures très résolues en temps, les rares mesurages environnementaux ciblés sur la période d'épandage de produits insecticides commerciaux en atmosphère intérieure. De nombreuses perspectives sont par conséquent à approfondir pour améliorer la compréhension des divers phénomènes mis en jeu lors de l'application de produits ménagers commerciaux du type insecticides.

Différentes expériences complémentaires pourraient dans un premier temps permettre de compléter les données actuelles de concentration et de cinétique pour élargir la compréhension de la dynamique des polluants dans l'atmosphère intérieure de la pièce.

Parmi les expériences additionnelles à envisager, il serait intéressant de compléter les mesures *on-line* par des mesures *off-line* réalisées en parallèle, sur des adsorbants de type mousses de polyuréthane pour la fraction présente en phase gazeuse et filtre pour la fraction particulaire en suspension, analysés après extraction par GC-MS, par exemple. La complémentarité de ces techniques permettrait en effet de confirmer et de compléter les résultats de la mesure *on-line* par des mesures moyennées sur plusieurs minutes ou plusieurs heures. Par ailleurs, l'utilisation de techniques possédant un système de séparation chromatographique en amont de l'analyse permettrait de réaliser une identification plus complète des différents composés émis. Enfin, en ce qui concerne la mesure des particules en suspension pendant l'épandage des sprays, une mesure *off-line* des $\text{PM}_{2,5}$ voire des PM_{10} par prélèvement sur filtre après une tête de prélèvement

permettrait de compléter les gammes de taille mesurées en mode *on-line* et de réaliser une mesure plus exhaustive des particules épandues.

Dans un second temps, une mesure des substances actives adsorbées ou déposées sur les surfaces par la mise en place de gazes pendant l'application des produits commerciaux pourrait permettre de valider expérimentalement les résultats de la modélisation de la distribution des COSV ainsi que les phénomènes de dépôt des particules. Des expérimentations en chambre ou en tube à écoulement seraient également utiles pour déterminer expérimentalement les constantes cinétiques d'adsorption et de désorption sur différents matériaux, indépendamment des autres phénomènes dynamiques qui peuvent entrer en jeu. Par ailleurs, une étude de l'éventuelle réactivité de ces polluants adsorbés pourrait compléter la compréhension des différents phénomènes d'élimination des substances pyréthrinoïdes.

Ces différentes données permettraient ainsi d'améliorer la connaissance du comportement dynamique de ces polluants semi-volatils en air intérieur, dans une perspective de compléter l'évaluation des concentrations d'exposition en réalisant une évaluation des risques intégrée, incluant toutes les voies d'exposition potentielles : par inhalation, ingestion et contact cutané. Ces différents éléments permettront ainsi de réaliser une modélisation des doses d'exposition suite à l'application selon différents scénarii de produits biocides commerciaux en atmosphère intérieure. Une identification plus aboutie des différents additifs de formulation pourrait également permettre de compléter et de donner d'autres ouvertures à cette étude axée spécifiquement sur les substances pyréthrinoïdes. L'épandage des produits insecticides commerciaux est en effet conditionné par l'émission simultanée des substances actives et des additifs de formulation, dont le comportement dynamique et réactionnel est également susceptible d'avoir une influence sur l'exposition des occupants.

Les techniques analytiques mises en œuvre dans ce projet ont montré leur capacité à réaliser une mesure très résolue en temps des profils de concentration de différentes classes de composés dans des atmosphères intérieures. A la fois les pyréthrinoïdes, qui sont des composés organiques semi-volatils, mais également les additifs de formulation présents dans les produits commerciaux étudiés ont pu être mesurés par ces outils innovants. En raison de l'utilisation croissante de composés du type COSV ou additifs dans les produits manufacturés et de la connaissance encore parcellaire de leur dynamique dans les environnements intérieurs, des perspectives plus larges peuvent également être envisagées, par la transposition de ces techniques à l'étude d'autres produits à usage domestique, tels que les produits ménagers, par exemple. En effet, les effets potentiels sur la santé de ces classes de composés sont encore peu connus à ce jour et nécessitent de pouvoir construire des scénarii d'exposition intégrant des données mesurées expérimentalement.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abou-Donia MB. **2003**. Organophosphorus ester-induced chronic neurotoxicity. *Arch. Environ. Health*, 58:484–97.

Adgate J.L., Barr D.B., Clayton C.A., Eberly L.E., Freeman N.C.G., Liroy P.J., Needham L.L., Pellizzari E.D., Quackenboss J.J., Roy A., Sexton K. **2001**. Measurement of children's exposure to pesticides: analysis of urinary metabolite levels in a probability-based sample. *Environ. Health Perspect.*, 109(6):583-590.

Adgate J.L., Clayton C.A., Quackenboss J.J., Thomas K.W., Whitmore R.W., Pellizzari E.D., Liroy P.J., Shubat P., Stroebel C., Freeman N.C.G., Sexton K. **2000**. Measurement of multi-pollutant and multi-pathway exposures in a probability-based sample of children: practical strategies for effective field studies. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 10:650-661.

Akoua A.A., **2004**. Appréciation de l'efficacité de la ventilation pour l'étude de la qualité de l'air intérieur. Thèse de doctorat. CSTB et Université de La Rochelle.

Akoua A.A., Collignan B., Maupetit F., Ramalho O. **2003**. Experimental and numerical VOC concentration field analysis from flooring material in a ventilated room. *Proceedings of ISIAQ 7th International Conference, Healthy Buildings 2003 - 7th International Conference, Healthy Buildings 2003, Singapour (2003)*

Alfarra MR. **2004** Insights into atmospheric organic aerosols using an aerosol mass spectrometer. These de doctorat. University of Manchester.

Allan J.D., Delia A.E., Coe H., Bower K.N., Alfarra M.R., Jimenez J.L., Middlebrook A.M., Drewnick F., Onasch T.B., Canagaratna M.R., Jayne J.T., Worsnop D.R. **2004** A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *J. Aerosol Sci.*, 35:909–922.

Allen, J.G., McClean, M.D., Stapleton H., Nelson J.W., Webster T.F. **2007**. Personal exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in residential indoor air. *Environ. Sci. Technol.* 41(13):4574–4579.

Ambrose J.L., Haase K., Russo R.S., Zhou Y., White M.L., Frinak E.K., Jordan C., Mayne H.R. **2010**. A comparison of GC-FID and PTR-MS toluene measurements in ambient air under conditions of enhanced monoterpene loading. *Atmos. Meas. Tech.*, 3:959–980.

ANSES. **2009**. Propositions de Valeurs Guides de qualité d'Air Intérieur – Particules. Rapport d'expertise collective. Comité d'experts spécialisés « Évaluation des risques liés aux milieux aériens », Groupe de travail « Valeurs guides de qualité d'air intérieur ». ANSES, 90p.

ANSES. **2010**. Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France : Synthèse et recommandations du comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP). Rapport scientifique, Edition Scientifique, 365p.

ANSES. **2011**. Proposition de valeurs guides de qualité d'air intérieur - Évolution de la méthode d'élaboration des valeurs guides de qualité d'air intérieur. Rapport

d'expertise collective. Comité d'experts spécialisé « Evaluation des risques liés aux milieux aériens » Groupe de travail « Valeurs guides de qualité d'air intérieur II (VGAI II)» 89p.

Arrêté du 22 juillet 2004. **2004**. Arrêté relatif aux modalités de gestion du risque lié au radon dans les lieux ouverts au public. JORF n°185 texte n° 25 du 11 août 2004, page 14359

Arrêté du 24 mars 1982. **1982**. Arrêté relatif à l'aération des logements. Aération générale ou permanente, aération permanente pouvant être limitée à certaines pièces. JORF du 27 mars 1982, page 942 .

Arrêté du 28 octobre 1983. **1983**. Modification de l'art. 4 de l'arrêté du 24-03-1982 relatif à l'aération des logements. JORF du 15 novembre 1983, page 3329.

Arrêté du 30 juin 2005. **2005**. Arrêté relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses. JORF n°162 texte n° 53 du 13 juillet 2005, page 11458

Arvanitis A., Kotzias D., Kephelopoulos S., Carrer P., Cavallo D., Cesaroni G., De Brouwere K., de Oliveira-Fernandes E., Forastiere F., Fossati S., Fromme H., Haverinen-Shaughnessy U., Jantunen M., Katsouyanni K., Kettrup A., Mandureira J., Mandin C., Molhave L., Nevalainen A., Ruggeri L., Schneider T., Samoli E., Silva G. **2010**. The index-PM project: Health risks from exposure to indoor particulate matter. *Fresenius Environ. Bull.*, 19(11):2458-2471.

Aschmann S. M., Arey J., Atkinson R. **2002**. OH radical formation from the gas-phase reactions of O₃ with a series of terpenes. *Atmos. Environ.*, 36(27):4347–4355.

ASHRAE Standard 62.1-2010. **2010**. Ventilation for Acceptable Indoor Air Quality, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers.

Atkinson R., Arey J. **2003**. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmos. Environ.*, 37:S197–S219.

Atmosf'air Bourgogne. **2006**. Campagne de mesures de pesticides en air extérieur et intérieur. ATSDR. **2003**. Toxicological profiles for pyrethrins and pyrethroids. U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.

Barratt R.S. **1981**. The preparation of standard gas mixtures. A review. *Analyst*, 106:817-849.

Barro R., Garcia-Jares C., Llupart M., Bollain M.H., Cela R. **2006**. Rapid and sensitive determination of pyrethroids indoors using active sampling followed by ultrasound-assisted solvent extraction and gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, 1111:1-10.

Barro R., Regueiro J., Llupart M. and Garcia-Jares C. **2009**. Analysis of industrial contaminants in indoor air: Part 1. Volatile organic compounds, carbonyl

compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls. *J. Chromatogr. A*, 1216(3):540-566.

Bassil K.L., Vakil C., Sanborn M., Cole D.C., Kaur J.S., Kerr K.J. **2007**. Cancer health effects of pesticides - Systematic review. *Can. Fam. Physician*, 53:1704-1711.

Bekarian N., Payne-Sturges D., Edmondson S., Chism B., Woodruff T.J. **2006**. Use of point-of-sale data to track usage patterns of residential pesticides: methodology development. *Environ. Health*, 5:1-15.

Bekö G., Lund T., Nors F., Toftum J., Clausen G. **2010**. Ventilation rates in the bedrooms of 500 Danish children. *Build. Environ.*, 45:2289-2295.

Berger-Preiss E., Preiss A., Kriemhild S., Mechthikd R., Bert I., Karsten L. **1997**. The behaviour of pyrethroids indoors: a model study. *Indoor Air*, 7:248-261.

Berger-Preiss E., Boehncke A., Könnecker G., Mangelsdorf I., Holthenrich D., Koch W. **2005**. Inhalational and dermal exposures during spray application of biocides. *Int. J. Hyg. Environ. Health.*, 208(5):357-372.

Berger-Preiss E., Koch W., Gerling S., Kock H., Appel K.E. **2009**. Use of biocidal products (insect sprays and electro-vaporizer) in indoor areas – exposure scenarios and exposure modelling. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 212, 505-518.

Bidleman T.F. **1988**. Atmospheric processes. *Environ. Sci. Technol.*, 22:361-367.

Blake R.S., Monks P.S., Ellis A.M. **2009**. Proton-transfer reaction mass spectrometry. *Chem. Rev.*, 109:861-896.

Blandin M.C. **2008**. Risques chimiques au quotidien : éthers de glycol et polluants de l'air intérieur. Quelle expertise pour notre santé ? Compte-rendu des auditions. (Fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques) n° 176 tome I (2007-2008) - 23 janvier 2008.

Bluyssen P.M., De Oliveira Fernandes E., Groes L., Clausen G., Fanger P.O., Valbjørn O., Bernhard C.A., Roulet C.A. **1996**. European Indoor Air Quality Audit Project in 56 Office Buildings. *Indoor Air*, 6(4):221-238.

Bonvallot N., Mandin C., Mercier F. Le Bot B., Glorennec P. **2010**. Health ranking of ingested semi-volatile organic compounds in house dust: an application to France. *Indoor Air*, 20:458-472.

Bornehag C.G., Sundell J., Hagerhed-Engman L., Sigsgaard T. **2005**. Association between ventilation rates in 390 Swedish homes and allergic symptoms in children. *Indoor Air*, 15:275-280.

Bouvier G. **2005**. Contribution de l'évaluation à l'exposition de la population francilienne aux pesticides. Thèse de doctorat. INERIS – Faculté des sciences pharmaceutiques et biologiques. Université René Descartes Paris 5, 2005.

Bouvier G., Blanchard O., Momas I., Seta N. **2006**. Pesticide exposure of non-occupationally exposed subjects compared to some occupational exposure: A French pilot study. *Sci. Tot. Environ.*, 366, 74– 91.

Bradberry S.M., Cage S.A., Proudfoot A.T., Vale J.A. **2005**. Poisoning due to pyrethroids. *Toxicol. Rev.*, 24:93-106.

Bradman A., Whitaker D., Quirós L., Castorina R., Henn B.C., Nishioka M., Morgan J., Barr D.B., Harnly M., Brisbin J.A, Sheldon L.S, Mckone T.E., Eskenazi B. **2007**. Pesticides and their Metabolites in the Homes and Urine of Farmworker Children Living in the Salinas Valley, CA. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 17:331-349.

Bradman A., Whyatt R.M. **2005**. Characterizing exposures to nonpersistent pesticides during pregnancy and early childhood in the National Children’s Study: a review of monitoring and measurement methodologies. *Environ. Health Perspect.*, 113, 1092-1099.

Bremmer H.J., Blom W.M., van Hooft-Arentzen P.H., Prud’homme de Lodder L.C.H., van Raaij M.T.M., Straetmans E.H.F.M., van Veen M.P., van Engelen J.G.M. **2006**. Pest control products fact sheet to assess the risks for the consumer. Updated version for ConsExpo 4. RIVM report 320005002/2006, 80p.

Brevet Européen EP 0 331 474 A1. **1989**. Spray formulations. International publication number: A 01 N 25/02. European Patent Office

Brevet Européen EP 0 925 717 B1. **2008**. Pesticide applicator. International publication number: WO 1999/002032, European Patent Office.

Brevet Européen EP 1 509 081 B1. **2008**. Localized surface volatilization. International publication number: WO 2003/103387, European Patent Office.

Brevet International WO 2009/123907 A1. **2009**. Synergistic pesticide compositions. World Intellectual Property Organization.

Brevet US 6 909 840 B2. **2005**. Localized surface volatilization. United States Patent. June 21, 2005

Brown S.K. 1999. Chamber assessment of formaldehyde and VOC emissions from wood-based panels. *Indoor Air*, 9:209-215.

Buseck P.R., Adachi K. **2008**. Nanoparticles in the atmosphere. *Elements*, 4:389– 394.

Canagaratna M.R., Jayne J.T., Jimenez J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang Q., Onasch T.B., Drewnick F., Coe H., Middlebrook A., Delia A., Williams L.R., Trimborn A.M., Northway M.J., DeCarlo P.F., Kolb C.E., Davidovits P., Worsnop D.R. **2007**. Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer. *Mass Spectrom. Rev.*, 26:185– 222.

Cappellin L., Karl T., Probst M., Ismailova O., Winkler P.M., Soukoulis C., Aprea E., Mark T.D., Gasperi F., Biasioli F. **2012**. On quantitative determination of

volatile organic compound concentrations using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 46:2283–2290.

CAR. **2010**. Competent Authority Report. Transfluthrin Product-type 18 (insecticides, acaricides and products to control other arthropods). Directive 98/8/EC concerning the placing biocidal products on the market Inclusion of active substances in Annex I to Directive 98/8/EC. The Netherlands. 35 p.

Carteret M., Pauwels J.-F., Hanoune B. **2012**. Emission factors of gaseous pollutants from recent kerosene space heaters and fuels available in France in 2010. *Indoor Air*, DOI: 10.1111/j.1600-0668.2011.00763.x

CDC. **2009**. Fourth National Report on Human Exposure to Environmental Chemicals. Department of Health and Human Services, Center for Disease Control and Prevention, National Center of Environmental Health.

Chen J., Falcomer R., Bergman L., Wierdsma J., Ly J. **2009**. Correlation of soil radon and permeability with indoor radon potential in Ottawa. RPB, Health Canada. *Radiat. Prot. Dosim.*, 136(1):56-60.

Chen B.T., Afshari A., Stone S., Jackson M., Schwegler-Berry D., Frazer D.G., Castranova V., Thomas T.A. **2010**. Nanoparticles-containing spray can aerosol: characterization, exposure assessment, and generator design. *Inhalation Toxicol.*, 22:1072-1082.

Chen C., Zhao B. **2011**. Review of relationship between indoor and outdoor particles: I/O ratio, infiltration factor and penetration factor. *Atmos. Environ.*, 45:275-288

Chevrier C., Limon G., Monfort C., Rouget F., Garlantézec R., Petit C., Durand G., Cordier S. **2011**. Urinary biomarkers of prenatal atrazine exposure and adverse birth outcomes in the PELAGIE birth cohort. *Environ. Health Perspect.* 119(7):1034-1041.

Class T.J., Kintrup J. **1991**. Pyrethroids as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 446-453.

Clayton C.A., Pellizzari E.D., Whitmore R.W., Quackenboss J.J., Adgate J., Sefton K. **2003**. Distributions, associations, and partial aggregate exposure of pesticides and polynuclear aromatic hydrocarbons in the Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (MNCPEs). *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 13:100-111.

Coats J.R. **1990**. Mechanisms of Toxic Action and Structure-Activity Relationships for Organochlorine and Synthetic Pyrethroid Insecticides. *Environ. Health Perspect.*, 87:255-262.

Collignan B., O'Kelly P., Ribéron J., Villenave J.G. **2003**. Méthodologie d'analyse des données pour l'évaluation du renouvellement d'air et des risques de condensation, Rapport CSTB DDD/CVA-03.155R, 42p.

Commission Européenne. **2004**. Commission Staff Working Document on Implementation of the Community for Endocrine Disruptors - a range of substances

suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife, SEC (2004) 1372, EC, Brussels, Belgium

Commission Européenne. **2008**. Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein – 2006. Commission staff working document (Novembre 2008), SEC(2008)2902, 40p.

Corsi R.L., Siegel J.A., Chiang C. **2008**. Particle resuspension during the use of vacuum cleaners on residential carpet. *J. Occup. Environ. Hyg.*, 5:232–238

Curl C.L., Fenske R.A., Elgethun K. **2003**. Organophosphorus pesticide exposure of urban and suburban preschool children with organic and conventional diets. *Environ. Health Perspect.*, 111(3):377-382.

Curtiss LA, Redfern PC, Raghavachari K. **2007**. Gaussian-4 theory using reduced order perturbation theory. *J. Chem. Phys.*, 127:124105-1-8.

Czako G., Nagy B., Tasi G., Somogyi A., Simunek J., Noga J., Braams B.J., Bowman J.M., Csaszar A.G. **2009**. Proton affinity and enthalpy of formation of formaldehyde. *Int. J. Quantum Chem.*, 109:2393-2409.

Dai H., Asakawa F., Suna S., Hirao T., Karita T., Fukunaga I., Jitsunari F. **2003**. Investigation of indoor air pollution by chlorpyrifos: determination of chlorpyrifos in indoor Air and 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in residents' urine as an exposure index. *Environ. Health Prev. Med.* 8:139–145

Dassonville C., Demattei C., Detaint B., Barral S., Bex-Capelle V., Momas I. **2008**. Assessment and predictors determination of indoor airborne fungal concentrations in Paris newborn babies home. *Environ. Res.*, 108:80-85.

De Carlo P.F., Kimmel J.R., Trimborn A., Northway M.J., Jayne J.T., Aiken A.C., Gonin M., Fuhrer K., Horvath T., Docherty K.S., Worsnop D.R., Jimenez J.L. **2006**. Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 78:8281-8289.

De Gouw J., Warneke C., Karl T., Eerdekens G., van der Veen C., Fall R. **2003**. Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, 223–224:365–382.

De Gouw J., Warneke C. **2007**. Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.*, 26:223-257.

Décret n° 2003-462. **2003**. Décret du 21 mai 2003 relatif aux dispositions réglementaires des parties I, II et III du code de la santé publique. JORF n°122 du 27 mai 2003, page 37006.

Décret n° 2011-1727. **2011**. Décret du 2 décembre 2011 relatif aux valeurs-guides pour l'air intérieur pour le formaldéhyde et le benzène. JORF n°0281 du 4 décembre 2011, p. 20529.

Décret n° 2011-1728. **2011**. Décret du 2 décembre 2011 relatif à la surveillance de la qualité de l'air intérieur dans certains établissements recevant du public. JORF n°0281 du 4 décembre 2011, p. 20530.

Dellarco V.L. **2009**. Aggregate/cumulative risk of exposure to pesticides, Assessment of combined exposures to multiple chemicals: report of a W.HO/IPCS international workshop on aggregate/cumulative risk assessment, IPCS/IOMC.

Delmas R., Mégie G., Peuch V.H. **2005**. Physique et chimie de l'atmosphère. Ed. Belin, Coll. Echelles, ISBN 2701137004.

Delmaar J.E., Park M.V.D.Z., van Engelen J.G.M. **2005**. ConsExpo 4.0. Consumer Exposure and Uptake Models. Program Manual. RIVM report 320104004/2005.

Delmaar J.E., Bremmer H.J. **2009**. The ConsExpo spray model. Modelling and experimental validation of the inhalation exposure of consumers to aerosols from spray cans and trigger sprays. RIVM report 320104005/2009.

Demel J., Buchberger W., Malissa Jr H. **2001**. Multiclass / multiresidue method for monitoring widely applied plant protecting agents in air during field dispersion work. J. Chromatogr. A, 931:107–117.

Destailats H., Chen W., Apte M.G., Li N., Spears M., Almosni J., Brunner G., Zhang J., Fisk W.J. **2011**. Secondary pollutants from ozone reactions with ventilation filters and degradation of filter media additives. Atmos. Environ., 45:3561-3568.

Destailats H., Lunden M.M., Singer B.C., Coleman B.K., Hodgson A.T., Weschler C.J., Nazaroff W.W. **2006**. Indoor secondary pollutants from household product emissions in the presence of ozone: a bench-scale chamber study, Environ. Sci. Technol., 40:4421-4428.

Diel F., Horr B., Borck H., Irman-Florjanc T. **2003**. Pyrethroid insecticides influence the signal transduction in T helper lymphocytes from atopic and nonatopic subjects. Inflamm. Res., 52:154-163.

Directive 04/27/CE. **2004**. Directive du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/83/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments à usage humain. JO L 136/34 du 30.4.2004.

Directive 04/28/CE. **2004**. Directive du 31 mars 2004 modifiant la directive 2001/82/CE instituant un code communautaire relatif aux médicaments vétérinaires. JO L 136/58 du 30.4.2004.

Directive 09/107/CE. **2009**. Directive du 16 septembre 2009 modifiant la directive 98/8/CE concernant la mise sur le marché des produits biocides, en ce qui concerne la prolongation de certains délais. JO L 262 du 6.10.2009.

Directive 98/8/CE. **1998**. Directive du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides. JO L 123 du 24.4.1998.

Drewnick F., Hings S.S., DeCarlo P.F., Jayne J.T., Gonin M., Fuhrer K., Weimer S., Jimenez J.L., Demerjian K.L., Borrmann S., Worsnop D.R. **2005**. A new Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (ToF-AMS)—Instrument description and first field deployment. *Aerosol Sci. Technol.*, 39:637–658.

Drouillet-Pinard P., Boisset M., Périquet A., Lecerf J.M., Casse F., Catteau M., Barnat S. **2010**. Realistic approach of pesticide residues and French consumer exposure within fruit & vegetable intake. *J. Environ. Sci. Health B*, 46(1):84-91

Dzepina K., Arey J., Marr L.C., Worsnop D.R., Salcedo D., Zhang Q., Onasch T.B., Molina L.T., Molina M.J.J., Jimenez J.L. **2007**. Detection of particle-phase polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City using an aerosol mass spectrometer. *Int. J. Mass Spec.*, 263:152–170.

Echols S., Macintosh D., Hammerstrom K., Ryan B. **1999**. Temporal variability of microenvironmental time budgets in Maryland. *J. Expo. Analy. Environ. Epidemiol.*, 9:502–512.

Eitzer B.D. **1991**. Cycling of indoor air concentrations of d-trans-allevthrin following repeated pesticide applications. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 47:406-412.

Elflein L., Berger-Preiss E., Levsen K., Wunsch G. **2003**. Development of a gas chromatography–mass spectrometry method for the determination of household insecticides in indoor air. *J. Chromatogr. A*, 985:147–157.

Esteve-Turrillas F.A, Pastor A., de la Guardia M. **2006**. Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from semi permeable membrane devices (SPMDs) used to indoor air monitoring. *Anal. Chimica Acta*, 560:118–127.

Esteve-Turrillas F.A, Pastor A., de la Guardia M. **2009**. Use of semipermeable membrane devices for monitoring pesticides in indoor air. *J.AOAC Int.*, 92:1557-1565.

Fang L., Zhang G., Wisthaler A. **2008**. Desiccant wheels as gas-phase absorption (GPA) air cleaners: evaluation by PTR-MS and sensory assessment. *Indoor Air*, 18:375-385.

Fenske R.A., Black K.G., Elkner K.P., Lee C., Methner M.M., Soto R. **1990**. Potential exposure and health risks of infants following indoor residential pesticide applications. *Am. J. Public Health*, 80(6):689-693.

Feo M.L., Eljarrat E., Barcelo D. **2010**. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples, *Trends Anal. Chem.*, 29:692-705.

Ferrari F., Sanusi A., Millet M., Montury M. **2004**. Multiresidue method using SPME for the determination of various pesticides with different volatility in confined atmospheres. *Anal. Bioanal. Chem.*, 379:476–483.

Frederiksen M., Bergsoe N.C., Kolarik B., Spilak M., Beko G., Gustavsen S., Clausen G., Gunnarsen L. **2011**. Seasonal Variation in Monthly Average Air Change Rates Using Passive Tracer Gas Measurements. In: *Proceedings of the 12th*

International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Austin, United States, June 2011.

Freeman N.C.G., Jimenez M., Reed K.J., Gurunathan S., Edwards R.D., Roy A., Adgate J.L., Pellizzari E.D., Quackenboss J., Sexton K., Liou P.J. **2001**. Quantitative analysis of children's microactivity patterns: The Minnesota Children's Pesticide Exposure Study. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 11:501-509.

Gale R.W., Cranor W.L., Alvarez D.A., Huckins J.N., Petty J.D., Robertson G.L. **2009**. Semivolatile organic compounds in residential air along the Arizona-Mexico Border. *Environ. Sci. Technol.*, 43:3054-3060.

Garcia-Jares C., Regueiro J., Barro R., Dagnac T., Llompart M. **2009**. Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *J. Chromatogr. A*, 1216:567–597.

Géhin E., Ramalho O., Kirchner S. **2008**. Size distribution and emission rate measurement of fine and ultrafine particle from indoor human activities. *Atmos. Environ.*, 42:8341–8352.

Giovannangelo M., Nordling E., Gehring U., Oldenwening M., Bellander T., Heinrich J., Hoek G., Brunekreef B. **2007**. Variation of biocontaminant levels within and between homes—the AIRALLERG study. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 17:134–40.

Gomez Alvarez E., Wortham H., Streckowski R., Zetzsch C., Gligorovski S. **2012**. Atmospheric photo-sensitized heterogeneous and multiphase reactions: From outdoors to indoors. *Environ. Sci. Technol.*, 46(4), 1955-1963.

Gordon S., Callahan P.J., Nishioka M.G., Brinkman M.C., O'Rourke M.K., Lebowitz M.D., Moschandreas D. **1999**. Residential environmental measurements in the National Human Exposure Assessment Survey (NHEXAS) pilot study in Arizona: preliminary results for pesticides and VOCs. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 9:456-470.

Gouin T., Shoeib M., Harner T. **2008**. Atmospheric concentrations of current-use pesticides across south-central Ontario using monthly-resolved passive air samplers. *Atmos. Environ.*, 42:8096–8104.

Grey C.N.B., Nieuwenhuijsen M.J., Golding J. **2006**. Use and storage of domestic pesticides in the UK. *Sci. Tot. Environ.* 368:465-470.

Habit'air. **2006**. Habitat et développement. Connaissance de la qualité de l'air intérieur en région Nord-Pas de Calais.

Hahn S., Schneider K., Gartiser S., Heger W., Manglesdorf I. **2010**. Consumer exposure to biocide – identification of relevant sources and evaluation of possible health effects. *Environ. Health*, 9:1-7.

Han K.H., Zhang J.S., Knudsen H.N., Wargocki P., Chen H., Varshney P.K., Guo B. **2011**. Development of a novel methodology for indoor emission source identification. *Atmos. Environ.*, 45:3034-3045

Han K.H., Zhang J.S., Wargocki P., Knudsen H.N., Guo B. **2010**. Determination of material emission signatures by PTR-MS and their correlations with odor assessments by human subjects. *Indoor Air*, 20:341-354.

Hansel A., Singer W., Wisthaler A., Schwarzmair M., Lindinger W. **1997**. Energy dependencies of the proton transfer reactions $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_2\text{O} \Rightarrow \text{CH}_2\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$, *Int. J. Mass Spectrom.*, 167:697-703.

Hansen ME, Matsumura F. **2001**. Down-regulation of particulate protein kinase Cepsilon and up-regulation of nuclear activator protein-1 DNA binding in liver following in vivo exposure of B6C3F1 male mice to heptachlor epoxide. *J. Biochem. Mol. Toxicol.*, 15:1-14.

He C., Morawska L., Gilbert D. **2005**. Particle deposition rates in residential houses. *Atmos. Environ.*, 39:3891-3899.

Hervé-Bazin B. **2007**. Les nanoparticules, un enjeu majeur pour la santé au travail ? EDP Sciences 2007, INRS, ISBN 978-2868839954.

Heudorf U., Mersch-Sundermann V., Angerer J. **2007**. Phthalates: toxicology and exposure. *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 210(5):623-634.

Hewitt C.N., Hayward S., Tani A. **2003**. The application of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) to the monitoring and analysis of volatile organic compounds in the atmosphere. *J. Environ. Monit.*, 5:1-7.

Ho D.X., Kim K.H., Sohn J.R., Oh Y.H., Ahn J.W. **2011**. Emission rates of volatile organic compounds released from newly produced household furniture products using a large-scale chamber testing method. *Sci. World J.*, 11:1597-1622.

Hodgson, A.T., Levin, H. **2003**. Volatile organic compounds in indoor air: a review of concentrations measured in North America since 1990. Lawrence Berkeley National Lab Report, LBNL-51715. 39p.

Horn W., Jann O., Wilke O. **2003**. Suitability of small environmental chambers to test the emission of biocides from treated materials into the air. *Atmos. Environ.*, 37:5477-5483.

Horton M.K., Jacobson J.B., McKelvey W., Holmes D., Fincher B., Quantano A., Diaz B.P., Shabbazz F., Shepard P., Rundle A., Whyatt R.M. **2010**. Characterization of residential pest control products used in inner city communities in New York City. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 21:291-301.

Hunter E.P., Lias S.G. **1998**. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 27:413-656.

Hussein T., Korhonen H., Herrmann E., Hämeri K., Lehtinen K., Kulmala M. **2005**. A multi-compartment and size-resolved indoor aerosol model. *Aerosol Sci. Technol.*, 39:1111–1127.

Hussein T., Glytsos T., Ondracek J., Dohanyosova P., Zdimal V., Hämeri K., Lazaridis M., Smolik J., Kulmala M. **2006**. Particle size characterization and emission rates during indoor activities in a house. *Atmos. Environ.*, 40:4285–4307.

IARC. **2006**. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risk to humans, Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. WHO, IARC. Vol. 88.

IARC. **1991**. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Occupational exposure in insecticide application and some pesticides. WHO, IARC, Vol. 53, Lyon France.

Ila H.B., Topaktas M., Rencuzogullari E., Kayraldiz A., Donbak L., Daglioglu Y.K. **2008**. Genotoxic potential of cyfluthrin. *Mutat. Res.*, 656:49–54.

Indoor Air Quality Handbook, **2001**, Ed. Spengler J.D., Samet J.M., McCarthy J.F., Publisher McGraw-Hill, ISBN 978-0-07-445549-4.

INERIS. **2001**. Mise au point des techniques de prélèvement et d'analyse des biocides dans l'environnement intérieur. Rapport final DRC-01-23537-ERSA-OBI/cr376.

INERIS. **2004**. Exposition par inhalation aux aérosols. Principes et méthodes de mesures. Rapport d'étude DRC-04-56770. AIRE-n°0401-OBI, 39p.

INERIS. **2008**. Evaluation de l'impact des appareils de chauffage domestiques à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur, Rapport d'étude, DRC-08-70801-15219A, 202p.

INSEE. **1999**. Enquête emploi du temps des ménages 1998-1999. Division Condition de vie des ménages.

ISO 7708. **1996**. Air quality – Particle size fraction definition for health-related sampling

Janssen N.A.H., van Vliet P.H.N., Aarts F., Harssema H., Brunekreef B. **2001**. Assessment of exposure to traffic related air pollution of children attending schools near motorways. *Atmos. Environ.*, 35:3875–3884

Jayne J.T., Leard D.C., Zhang X., Davidovits P., Smith K.A., Kolb C.E., Worsnop D.R. **2000**. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles. *Aerosol Sci. Technol.*, 33:49–70.

Jenkins R.A., Finn D., Tomkins B.A. Maskarinec M.P. **2001**. Environmental Tobacco Smoke in the Nonsmoking Section of a Restaurant: A Case Study. *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 34(3), 213-220.

Ji X., Le Bihan O., Ramalho O., Mandin C., D'Anna B., Martinon L., Nicolas M., Bard D., Pairon J.C. **2010**. Characterization of particles emitted by incense burning in an experimental house, *Indoor Air*, 20:147-158.

Jimenez J.L., Jayne J.T., Shi Q., Kolb C.E., Worsnop D.R., Yourshaw I., Seinfeld J.H., Flagan R.C., Zhang X., Smith K.A., Morris J.W., Davidovits P. **2003**. Ambient aerosol sampling with an Aerosol Mass Spectrometer. *J. Geophys. Res.*, 108:8425.

Kabir E., Kim K.H. **2011**. An investigation on hazardous and odorous pollutant emission during cooking activities. *J. Hazard. Mater.*, 188:443–454.

Kiely T., Donaldson D, Grube A. **2004**. Pesticides Industry Sales and Usage – 2000 and 2001 Market Estimates. Biological and Economic Analysis Division, Office of Pesticide Programs Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances. U.S. Environmental Protection Agency.

King N. **2003**. L'impact de qualité de l'air intérieur en milieu résidentiel sur la santé respiratoire. *VertigO - la revue électronique en sciences de l'environnement*, 4(1):1-9.

Kirchner S., Arenes J.F., Cochet C., Derbez M., Duboudin C., Elias P., Gregoire A., Jédor B., Lucas J.P., Pasquier N., Pigneret M., Ramalho O. **2007**. Indoor air quality in French housing. *Environ. Risques Santé*, 6:259-269.

Klepeis N.E., Nelson W.C., Ott W.R., Robinson J.P., Tsang A.M., Switzer P., Behar J.V., Hern S.C., Engelmann W.H. **2001**. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.*, 11:231-252.

Knudsen H.N., Kjaer U.D., Nielsen P.A., Wolkoff P. **1999**. Sensory and chemical characterization of VOC emissions from building products: impact of concentration and air velocity. *Atmos. Environ.*, 33:1217-1230.

Kocaman A.Y., Topaktaş M. **2009**. The in vitro genotoxic effects of a commercial formulation of alpha-cypermethrin in human peripheral blood lymphocytes. *Environ. Mol. Mutagen.*, 50:27–36.

Koch W., Behnke W., Berger-Preiß E., Kock H., Gerling S., Hahn S., Schröder K. **2012**. Validation of an EDP assisted model for assessing inhalation exposure and dermal exposure during spraying processes. Project F 2137. German Federal Institute for Occupational Safety and Health.

Koffi J, **2009**. Analyse multicritère des stratégies de ventilation en maisons individuelles. Thèse de Doctorat. CSTB et Université de La Rochelle.

Koistinen K.J., Hänninen O., Rotko T., Edwards R.D., Moschandreas D., Jantunen M.J. **2001**. Behavioral and environmental determinants of personal exposures to PM_{2.5} in EXPOLIS – Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.*, 35:2473-2481.

Kolaczinski J.H., Curtis C.F. **2004**. Chronic illness as a result of low-level exposure to synthetic pyrethroid insecticides: a review of the debate. *Food Chem. Toxicol.* 42:697-706.

Kotzias D., Koistinen K., Kephelopoulos S., Schlitt C., Carrer C., Maroni M., Jantunen M., Cochet C., Kirchner S., Lindvall T., McLaughlin J., Mølhav L., De Oliveira Fernandes E., Seifert B. **2005**. The INDEX Project: Critical Appraisal of the Setting and Implementation of Indoor Exposure Limits in the EU. Final Report for EUR 21590 EN. Joint Research Center, JRC, Italy. 331 pages.

Koutrakis, P., Briggs, S., Leaderer, B. **1992**. Source apportionment of indoor aerosols in Suffolk and Onondaga Counties, New York. *Environ. Sci. Technol.* 26:521–527.

Kreisberg N.M., Hering S.V., Williams B.J., Worton D.R. Goldstein A.H. **2009**. Quantification of hourly speciated organic compounds in atmospheric aerosols, measured by an in-situ thermal desorption aerosol gas chromatograph (TAG). *Aerosol Sci. Technol.*, 43:38-52.

Krol S., Zabiegala B., Namiesnik J. **2011**. Monitoring and analytics of semi-volatile organic compounds (SVOCs) in indoor air. *Anal. Bioanal. Chem.*, 400:1751-1769.

Kuntasal O.O., Karman D., Wang D., Tuncel S.G., Tuncel G. **2005**. Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *J.Chromatogr. A*, 1099:43–54.

Kuo H.S., Lee H.M. **1999**. Volatility of propoxur from different surface materials commonly found in homes. *Chemosphere*, 38:2695–2705.

Kwon K.D., Jo W.K., Limb H.J., Jeong W.S. **2007**. Characterization of emissions composition for selected household products available in Korea. *J. Hazard. Mater.*, 148:192–198.

Lai A.C.K., Nazaroff W.W. **2000**. Modeling indoor particle deposition from turbulent flow onto smooth surfaces. *J. Aerosol Sci.*, 31(4):463-476.

Lai A.C.K. **2002**. Particle deposition indoors: a review. *Indoor Air* 12:211–214.

Lai K, Kendall M, Ferrier H., Lindup I., Alm S., Hänninen O., Jantunen M., Mathys P., Mathys P., Ashmore M.R., Cullinan P., Nieuwenhuijsen M.J. **2004**. Personal exposures and microenvironment concentrations of PM_{2.5}, VOC, NO₂ and CO in Oxford, UK. *Atmosph. Environ.*, 36(37):6399-6410.

Landrigan P J., Claudio L., Markowitz S.B., Berkowitz G.S., Brenner B.L., Romero H., Wetmur J.G., Matte T.D., Gore A.C., Godbold J.H., Wolff M.S. **1999**. Pesticides and inner-city children: exposures, risks, and prevention. *Environ. Health Perspect.*, 107(S3):431-437.

Lawson S.J., Galbally I.E., Powell J.C., Keywood M.D., Molloy S.B., Cheng M., Selleck P.W. **2011**. The effect of proximity to major roads on indoor air quality in typical Australian dwellings. *Atmos. Environ.*, 45(13):2252-2259.

Lecomte J. **2005**. Enquête sur les usages par la population générale des produits biocides, phytopharmaceutiques et ceux destinés à un usage vétérinaire, en milieu domestique. Rapport d'avancement de travaux de thèse (Cnam-IHIE Ouest).

Lee A., Goldstein A.H., Keywood M.D., Gao S., Varutbangkul V., Bahreini R., Ng N.L., Flagan R.C., Seinfeld J.H. **2006**. Gas-phase products and secondary aerosol yields from the ozonolysis of ten different terpenes. *J. Geophys. Res.*, 111: 443-460.

Lemley A.T., Hedge A., Obendorf S.K., Hong S., Kim J., Muss T.M., Varner C.J. **2002**. Selected pesticide residues in house dust from farmers' homes in central New York state, USA. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 69:155-163.

Leng G., Kühn K.H., Wieseler B., Idel H. **1999**. Metabolism of (S)-bioallethrin and related compounds in humans. *Toxicol. Lett.*, 107:109-21.

Leva P., Katsoyiannis A., Barrero-Morero J., Kephelopoulos S., Kotzias D. **2009**. Evaluation of fate of the active ingredients of insecticides sprays used indoors. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 44, 51-57.

Lewis R.G, Bond A.E., Johnson D.E., Hsu J.P. **1988**. Atmospheric concentrations of common household pesticides: a pilot study. *Environ Monitoring Assess.*, 10:59-73.

Lewis R.G. **2001**. Pesticides. *Indoor Air Quality Handbook*. Spengler J.D., Samet J.M., McCarthy J.F. (Eds.), McGraw-Hill, New York, pp. 35.1–35.17

Lewis R.G., Fortmann R.C., Camann D.E. **1994**. Evaluation of methods for monitoring the potential exposure of small children to pesticides in the residential environment. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26:37-46.

Lindinger W., Hansel A., Jordan A. **1998**. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer (PTR-MS) – Medical applications, food control and environmental research. *Int. J. Mass Spectrom.*, 173:191-241.

Little J.C., Weschler C.J., Nazaroff W.W., Liu Z., Cohen Hubal E.A. **2012**. Rapid methods to estimate potential exposure to semivolatile organic compounds in the indoor environment. *Environ. Sci. Technol.*, 46:11171-8.

Long C.M., Suh H.H, Koutrakis P. **2000**. Characterization of indoor particle sources using continuous mass and size monitors. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 50:1236-1250.

Lu C. Toepel K., Irish R., Fenske R.A., Barr D.B., Bravo R. **2006a**. Organic diets significantly lower children's dietary exposure to organophosphorus pesticides. *Environ. Health Perspect.*, 114(2):260-263.

Lu C., Barr D.B. Pearson M., Bartell S., Bravo R. **2006b**. A longitudinal approach to assessing urban and suburban children's exposure to pyrethroid pesticides. *Environ. Health Perspect.*, 114(9):1419-1423.

Lu C., Fenske R.A. **1998**. Air and surface chlorpyrifos residues following residential broadcast and aerosol pesticide applications. *Environ. Sci. Technol.*, 32:1386-1390.

Lu C., Fenske R.A., Simcox N.J., Kalman D. **2000**. Pesticide exposure of children in an agricultural community: evidence of household proximity to farmland and take home exposure pathways. *Environ. Res. Section A*, 84 :290-302.

Lu C., Kedan G., Fisker-Andersen J., Kissel J.C., Fenske R.A. **2004**. Multipathway organophosphorus pesticide exposures of preschool children living in agricultural and nonagricultural communities. *Environ. Res.* 96:283–289.

Lu C., Schenck F.J., Pearson M.A., Wong J.W. **2010**. Assessing children's dietary pesticide exposure: direct measurement of pesticide residues in 24-hr duplicate food samples. *Environ. Health Perspect.*, 118:(11)1625-1630

Lucas JP, Ramalho O., Kirchner S., Ribéron J. **2009**. Etat de la ventilation dans le parc de logements français, OQAI, CSTB Division Santé, Rapport DESE/SB-2009-37, Pôle Expologie des Environnements Intérieurs, 84p.

Lyons G., Watterson A. **2010**. A review of the role pesticides play in some cancers: children, farmers and pesticide users at risk. CHEM Trust report. 52p.

MacIntosh D.L., Kabiru C.W., Ryan P.B. **2001**. Longitudinal investigation of dietary exposure to selected pesticides. *Environ. Health Perspec.* 109(2):145-150.

Maertens J, Vrebos M, Boogaerts M. **2001**. Assessing risk factors for systemic fungal infections. *Eur. J. Cancer Care*, 10:56–62.

Maertens R.M., Yang X., Zhu J., Gagne R.W., Douglas G.R., White P.A. **2008**. Mutagenic and carcinogenic hazards of settled house dust I: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon content and excess lifetime cancer risk from preschool exposure. *Environ. Sci. Technol.*, 42:1747–1753.

Mandin C. **1999**. Les biocides en France : état actuel de leur réglementation et étude du marché français. Rapport de stage, INERIS.

Manoukian A. **2012**. Développement d'un dispositif expérimental pour la mesure des émissions induites par la combustion de parfums d'ambiance. Thèse de doctorat, Aix-Marseille Université.

Manoukian A., Quivet E., Temime-Roussel B., Nicolas M., Maupetit F., Wortham H. **2012**. Emission characteristics of air pollutants from incense and candle burning in indoor atmospheres. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, DOI 10.1007/s11356-012-1394-y

Marchand C., Bulliot B., Le Calvé S., Mirabel P. **2006**. Aldehyde measurements in indoor environments in Strasbourg (France). *Atmos. Environ.*, 40:1336-1345

Marr L.C., Dzepina K., Jimenez J.L., Riesen F., Bethel H.L., Arey J., Gaffney J.S., Marley N.A., Molina L.T., Molina M.J. **2006**. Sources and transformations of particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons in Mexico City. *Atmos. Chem. Phys.*, 6:1733–1745.

Matoba Y., Ohnishi J., Matsuo M. **1993**. A simulation of insecticides in indoor aerosol space spraying. *Chemosphere* 26:1167-1186.

Matoba Y., Ohnishi J., Matsuo M. **1995**. Temperature- and humidity- dependency of pesticide behavior in indoor simulation. *Chemosphere* 30(5):933–952.

Matoba Y., Takimoto Y., Kato T. **1998**. Indoor behavior and risk assessment following space spraying of d-tetramethrin and d-resmethrin. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 59:181-90.

Matoba, Y., Inoue A., Takimoto Y. **2004**. Clarifying behavior of prallehrin evaporated from an electric vaporizer on the floor and estimating associated dermal exposure. *J. Pest. Sci.*, 29:313-321.

Missia D.A., Demetriou E., Michael N., Tolis E.I., Bartzis J.G. **2010**. Indoor exposure from building materials: A field study. *Atmos. Environ.*, 44:4388-4395

Morawska L., Salthammer T. **2003**. Fundamentals of indoor particles and settled dust. In: *Indoor environment: airborne particles and settled dust*. Wiley-VCH, pp. 3-46.

Morgan M.K, Sheldon L.S, Croghan C.W, Jones P.A, Robertson G.L, Chuang J.C, Wilson N.K, Lyu C.W. **2005**. Exposure of preschool children to chlorpyrifos and its degradation products 3,5,6-trichloro-2-pyridinol in their everyday environments. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 15:297-309.

Morgan M.K., Sheldon L.S., Croghan C.W., Jones P.A., Chuang J.C., Wilson N.K. **2007**. An observational study of 127 preschool children at their homes and day care centers in Ohio: Environmental pathways to cis- and trans-permethrin exposure. *Environ. Res.*, 104:266-274.

Moschandreas D.J., Kim Y., Karuchit S., Ari H., Lebowitz M.D., O'Rourke M.K., Gordon S., Robertson G. **2001**. In-residence, multiple route exposures to chlorpyrifos and diazinon estimated by indirect method models. *Atmos. Environ.*, 35:2201-2213.

Mukerjee S., Ellenson W.D., Lewis R.G., Stevens R.K., Somerville M.C., Shadwick D.S., Willis R.D. **1997**. An environmental scoping study in the lower Rio Grande Valley of Texas : III. Residential microenvironmental monitoring for air, house dust, and soil. *Environ. Int.*, 23:657-673.

Müller M.G., Cammenga H.K., Salthammer T., Uhde E. **2003**. Biocides in the indoor environment: correlation of saturation vapour pressure and test chamber experiments for estimation of concentrations in indoor air. *Frenesius Environ. Bull.*, 12(6):497-502.

Nazaroff W.W. **2004**. Indoor particle dynamics. *Indoor Air*, 14 (Supp7):175-183

Nazaroff W.W., Singer B.C. **2004**. Inhalation of hazardous air pollutants from environmental tobacco smoke in US residences. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 14:S71-S77.

Nazaroff W.W., Weschler C.J. **2004**. Cleaning products and air fresheners: exposure to primary and secondary air pollutants, *Atmos. Environ.*, 38:2841-2865.

Nazimek T., Wasak M., Zgrajka W., Turski W.A. **2011**. Content of transfluthrin in indoor air during the use of electro-vaporizers. *Ann. Agric. Environ. Med.*, 18:85-88.

Ngo M.A., O'Malley M., Maibach H.I. **2010**. Percutaneous absorption and exposure assessment of pesticides. *J. Appl. Toxicol.*, 30:91-114.

Nicolas M. **2006**. Ozone et qualité de l'air intérieur : interactions avec les produits de construction et de décoration. Thèse de doctorat. CSTB et Université Paris 7 .

Noguchi M., Kumagai K., Matsumura T., Ito K., Yanagisawa Y. **2005**. Emission characteristics of heat transpired pyrethroid insecticide by semiconductor heater. Department of Architecture, Tokyo Polytechnic University.

Nougadère A., Reninger J.C., Volatier J.L., Leblanc J.C. **2011**. Chronic dietary risk characterization for pesticide residues: A ranking and scoring method integrating agricultural uses and food contamination data. *Food Chem. Toxicol.*, 49:1484–1510.

NRC, **1993**. Pesticides in the Diets of Infants and Children, committee on Pesticides in the Diets of Infants and Children. National Research Council, National Academy Press, Washington DC

Obendorf S.K., Lemley A.T., Hedge A., Kline A.A., Tan K., Dokuchayeva T. **2006**. Distribution of pesticide residues within homes in central New York state. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 50:31-44

OCS, **2012**. Acceptable Daily Intakes for agricultural and veterinary chemicals. Office of Chemical Safety, Office of Health Protection, Department of Health and Ageing, Australian Government. 113 p.

OMS, **1989**. Indoor air quality: organic pollutants. EURO Reports and Studies No. 111. Copenhagen: World Health Organisation, Regional Office for Europe.77p.

OMS, **2009**. WHO handbook on indoor radon: A public health perspective. Edited by Zeeb H. and Shannoun F., ISBN 978 92 4 154767 3, World Health Organization. 110p.

OMS. **1999**. Hazard Prevention and Control in the Work Environment: Airborne Dust. Rapport WHO/SDE/OEH/99.14. Occupational and Environmental Health Department of Protection of the Human Environment, Geneva. 246p.

OMS. **2000**. The right to healthy indoor air. Report on WHO meeting.. European HEALTH21 targets 10, 13. Rapport EUR/00/5020494 E69828, Bilthoven, The Netherlands

OQAI. **2006**. Campagne nationale logements : Etat de la qualité de l'air dans les logements français. CSTB Division Santé, Département Développement Durable, Rapport DDD/SB – 2006-57, 165p.

ORP. **2009**. Observatoire des Résidus de Pesticides, site internet consulté en janvier 2009 : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/>

Ostrea E.M.Jr., Villanueva-Uy E., Bielawski D., Birn S., Janisse J.J. **2012**. Analysis of house dust and children's hair for pesticides: a comparison of markers of ongoing pesticide exposure in children. *J. Bioanal. Biomed.*, 4:11-15.

Pang Y., MacIntosh D.L., Camann D.E., Ryan P.B. **2002**. Analysis of aggregate exposure to chlorpyrifos in the NHEXAS-Maryland investigation. *Environ. Health Perspec.*, 110:235-240.

Pankow J.F. **1999**. Fundamentals and mechanisms of gas/particle partitioning in the atmosphere. In *Gas and Particle Phase Measurements of Atmospheric Organic Compounds*. 2, Lane D.A., Ed. Gordon and Breach Science, Amsterdam. 25-37.

Pankow, J.F. **1998**. Further discussion of the octanol/air partition coefficient K_{oa} as a correlating parameter for gas/particle partitioning coefficients. *Atmos. Environ.*, 32:1493–1497.

Park J.S., Ikeda K. **2006**. Variations of formaldehyde and VOCs levels during 3 years in new and older homes. *Indoor Air* 16:129-135

Pentamwa P., Kanaratanadilok N., Oanh N.T.K. **2011**. Indoor pesticide application practices and levels in homes of Bangkok Metropolitan Region. *Environ. Monit. Assess.*, 181 :363–372.

PERSAN. **2010**. Projet d'estimation des risques sanitaires : Estimation des expositions de la population générale aux insecticides : les organochlororés, les organophosphorés et les pyréthriinoïdes. Ecole des hautes études en santé publique. 78p.

Pflieger M., Monod A., Wortham H. **2009**. Kinetic study of heterogeneous ozonolysis of alachlor, trifluralin and terbuthylazine adsorbed on silica particles under atmospheric conditions. *Atmos. Env.*, 43:5597-5603.

Pope C.A. III, Dockery D.W. **2006**. Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air & Waste Manage. Assoc.*, 56:709–742

Quackenboss J.J., Pellizzari E.D., Shubat P., Whitmore R.W., Adgate J.L., Thomas K.W., Freeman N.C.G., Stroebel C., Liroy P.J., Clayton A.C., Sexton K. **2000**. Design strategy for assessing multi-pathway exposure for children: the Minnesota Children's Pesticide Exposure Study (MNCPEs). *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 10:145-158.

Ramalho O., Lucas J.P., Mandin C., Derbez M., Kirchner S. **2012**. Niveaux de particules ans les environnements intérieurs en France. *Pollution Atmosphérique - Climat, santé, société*. N° spécial particules - Novembre 2012.

Ramesh A., Vijayalakshmi A. **2001**. Monitoring of allethrin, deltamethrin, esbiothrin, prallethrin and transfluthrin in air during the use of household mosquito repellents. *J. Environ. Monit.*, 3:191-193.

Ray D.E., Fry J.R. **2006**. A reassessment of the neurotoxicity of pyrethroid insecticides. *Pharmacol Ther.*, 111:174-193

Redlich C.A., Sparer J., Cullen M.R. **1997**. Sick-building syndrome. *Lancet*, 349:1013–1016.

Règlement CE n° 1107/2009. **2009**. Règlement du 21 octobre 2009 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques et abrogeant les directives 79/117/CEE et 91/414/CEE du Conseil. JO L 309 du 24.11.2009.

Règlement CE n° 850/2004. **2004**. Règlement du 29/04/04 concernant les polluants organiques persistants et modifiant la directive 79/117/CEE. JO L 158 du 30.4.2004.

Ribéron J., O’Kelly P. **2002**. MARIA: an experimental tool at the service of indoor air quality in housing sector. Proceedings of the 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate – Indoor Air 2002, Monterey, 3, 191-195.

Rintala H., Pitkäranta M., Toivola M., Paulin L., Nevalainen A. **2008**. Diversity and seasonal dynamics of bacterial community in indoor environment. *BMC Microbiology* 8:56.

Roberts J.W., Wallace L.A., Camann D.E., Dickey P., Gilbert S.G., Lewis R.G., Takaro T.K. **2009**. Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 201:1-39.

Robertson G.L., Lebowitz M.D., O’Rourke M.K., Gordon S., Moschandreas D. **1999**. The National Human Exposure Assessment Survey (NHEXAS) study in Arizona – introduction and preliminary results, *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 9:427-434.

Rosenberg A.M., Semchuk K.M., McDuffie H.H., Ledingham D.L., Cordeiro D.M., Cessna A.J., Irvine D.G., Senthilselvan A., and Dosman J.A. **1999**. Prevalence of antinuclear antibodies in a rural population, *J. Toxicol. Environ. Health A*, 57:225-236.

Rudant J., Menegaux F., Leverger G., Baruchel A., Nelken B., Bertrand Y., Patte C., Pacquement H., Vérité C., Robert A., Margueritte G., Gandemer V., Hémon D., Clavel J. **2007**. Household exposure to pesticides and risk of childhood hematopoietic malignancies: The ESCALE study (SFCE). *Environ. Health Perspect.*, 115:17-1793.

Rudant J., Menegaux F., Leverger G., Baruchel A., Nelken B., Bertrand Y., Patte C., Pacquement H., Vérité C., Robert A., Michel G., Margueritte G., Gandemer V., Hémon D., Clavel J. **2007**. Household exposure to pesticides and risk of childhood hematopoietic malignancies: The ESCALE study (SFCE). *Environ. Health Perspect.*, 115:1787-1793.

Rudel R., Camann D.E., Spengler J.D., Korn L., Brody J.G. **2003**. Phthalates, alkylphenols, pesticides, polybrominated diphenyl ethers, and other endocrine-disrupting compounds in indoor air and dust. *Environ. Sci. Technol.*, 37:4543-4553.

Rudel R.A., Perovich L.J. **2009**. Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmos. Environ.*, 43 :170-181

Salthammer T., Bahadir M. **2009**. Occurrence, dynamics and reactions of organic pollutants in the indoor environment. *Clean: Soil, Air, Water*, 37(6), 417-435.

Santucci R., Meunier O., Ott M. Herrmann F., Freyda A. de Blayb F. **2007**. Contamination fongique des habitations : bilan de dix années d'analyses. *Revue française d'allergologie et d'immunologie clinique* 47(6):402-408.

Sarigiannis D.A., Karakitsios S.P., Gotti A., Liakos I.L., Katsoyiannis A. **2011**. Exposure to major volatile organic compounds and carbonyls in European indoor environments and associated health risk. *Environ. Int.*, 37:743–765.

Sarwar G., Corsi R. **2007**. The effects of ozone/limonene reactions on indoor secondary organic aerosols, *Atmos. Environ.*, 41:959-973.

Schenk G., Rothweiler H., Schletter C. 1997. Human exposure to airborne pesticides in homes treated with wood preservatives. *Indoor Air*, 7:135-142

Scheyer A., Graeff C., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2005**. Analysis of some organochlorine pesticides in an urban atmosphere (Strasbourg, east of France). *Chemosphere*, 58:1517–1524.

Scheyer A., Morville S., Mirabel P., Millet M., **2007**. Variability of atmospheric pesticide concentrations between urban and rural areas during intensive pesticide application. *Atmos. Environ.*, 41:3604–3618.

Schwarz K., Filipiak W., Amann A. **2009**. Determining concentration patterns of volatile organic compounds in exhaled breath by PTR-MS. *J. Breath Res.*, 3:1-15.

Schweizer C., Edwards R.D., Bayer-Oglesby L. Gauderman W.J., Ilacqua V., Jantunen M.J., Lai H.K., Nieuwenhuijsen M., Künzli N. **2007**. Indoor time microenvironment activity patterns in seven regions of Europe. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 17(2):170-181.

Shafer T.J., Meyer D.A., Crofton K.M. **2005**. Developmental neurotoxicity of pyrethroid insecticides: critical review and future research needs. *Environ. Health Perspect.*, 113:123-136.

Shin H.M., McKone T.E., Tolve N.S., Clifton M.S., Benett D.H. **2013**. Indoor residence times of semi-volatile organic compounds: model estimation and field evaluation. *Environ. Sci. Technol.* DOI : 10.1021/es303316d.

Shukla Y., Yadav A., Arora A., **2002**. Carcinogenic and cocarcinogenic potential of cypermethrin on mouse skin. *Cancer Lett.*, 182:33-41

Siebers J., Mattusch P. **1996**. Dermination of airborne residues in greenhouses after application of pesticides. *Chemosphere*, 33:1597-1607..

Sinapayel S. **2006**. La démoustication totale, une lutte inappropriée et couteuse. Université de la Réunion, 27p.

Singer B.C., Destailats H., Hodgson A.T., Nazaroff W.W. **2006a**. Cleaning products and air fresheners: emissions and resulting concentrations of glycol ethers and terpenoids. *Indoor Air* 16:179–191.

Singer B.C., Coleman B.K., Destailats H., Hodgson A.T., Lunden M.M., Weschler C.J., Nazaroff W.W. **2006b**. Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone. *Atmos. Environ.*, 40:6696–6710

Site biocides du MEDDE. **2010**. Disponible à l'adresse : <http://public-biocides.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté le 19/01/10).

Soderlund D.M. **2012**. Molecular mechanisms of pyrethroid insecticide neurotoxicity: recent advances. *Arch.Toxicol.* 86:165-181

Soderlund D.M., Clark J.M., Sheets L.P., Mullin L.S., Piccirillo V.J., Sargent D. **2002**. Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. *Toxicol.*, 171:3–59.

Sparks L.E. **1992**. Modeling indoor concentrations and exposures. *Ann. New York Acad Sci.*, 641:102-111.

Sparks L.E., Guo Z., Chang J.C., Tichenor B.A. **1999**. Volatile organic compound emissions from latex paint – Part 1. Chamber experiments and source model development. *Indoor Air*, 9: 10–17.

Starr J., Graham S., Stout II D., Andrews K., Nishioka M. **2008**. Pyrethroid pesticides and their metabolites in vacuum cleaner dust collected from homes and day-care centers. *Environ. Res.*, 108:271–279.

Steinbacher M., Dommen J., Ammann C., Spirig C., Neftel A., Prevot A.S.H. **2009**. Performance characteristics of a proton-transfer-reaction mass spectrometer (PTR-MS) derived from laboratory and field measurements. *Int. J. Mass Spectrom.*, 239:117–128.

Stout II D.M., Mason M.A. **2003**. The distribution of chlorpyrifos following a crack and crevice application in the US EPA Indoor Air Quality Research House. *Atmos. Environ.*, 37:5539-5549.

Sundell J., Levin H., Nazaroff W.W., Cain W.S., Fisk W.J., Grimsrud D.T., Gyntelberg F., Li Y., Persily A.K., Pickering A.C., Samet J.M., Spengler J.D., Taylor S.T., Weschler C.J. **2011**. Ventilation rates and health: multidisciplinary review of the scientific literature. *Indoor Air*, 21(3):191-204.

Sørensen D.N., Weschler C.J. **2002**. Modeling-gas phase reactions in indoor environments using computational fluid dynamics. *Atmos. Environ.* 36(1):9-18.

Talsness C.E. **2008**. Overview of toxicological aspects of polybrominated diphenyl ethers: A flame-retardant additive in several consumer products. *Environ. Res.*, 108:158–167.

Tani A., Hayward S., Hewitt C.N. **2003**. Measurement of monoterpenes and related compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS). *Int. J. Mass Spectrom.*, 223–224:561–578.

Temime B. **2002**. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse et particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube dénuder annulaire. Thèse de doctorat. Université Aix-Marseille I.

Temple W.A., Smith N.A. **1989**. Organophosphorus pesticides. IPCS INCHEM Report, International Programme on Chemical Safety, updated in 1999.

Thatcher T.L., Layton D.W. **1995**. Deposition, resuspension and penetration of particles within a residence, *Atmos. Environ.* 29:1485–1497.

Thatcher, T.L., Lai, A.C.K., Moreno-Jackson, R., Sextro, R.G., Nazaroff, W.W., **2002**. Effects of room furnishings and air speed on particle deposition rates indoors. *Atmos. Environ.*, 36:1811–1819.

Theerachaisupakij W., Matsusaka S., Akashi Y., Masuda H. **2003**. Reentrainment of deposited particles by drag and aerosol collision. *J. Aerosol Sci.*, 34:261–274.

Tichenor B.A., Guo Z., Dunn J.E., Sparks L.E., Mason M.A. **1991**. The interaction of vapour phase organic compounds with indoor sinks. *Indoor Air*, 1:23-35.

Tsiropoulos N.G., Bakeas E.B., Raptis V., Batistatou S.S. **2006**. Evaluation of solid sorbents for the determination of fenhexamid, metalaxyl-M, pyrimethanil, malathion and myclobutanil residues in air samples. Application to monitoring malathion and fenhexamid dissipation in greenhouse air using C-18 or Supelpak-2 for sampling. *Anal. Chimica Acta*, 573–574:209–215.

Tulve N.S., Egeghy P.P., Fortmann R.C., Whitaker D.A., Nishioka M.G., Naeher L.P., Hilliard A. **2008**. Multimedia measurements and activity patterns in an observational pilot study of nine young children. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 18(1):31-44.

Turner M.C., Wigle D.T., Krewski D. **2010**. Residential pesticides and childhood leukemia: a systematic review and metaanalysis, *Environ Health Perspect.*, 118:33-41.

Uhde E., Bednarek M., Fuhrmann F. and Salthammer T. **2001**. Phthalic esters in the indoor environment – test chamber studies on PVC-coated wall coverings. *Indoor Air*, 11:150-155.

Uhde E., Salthammer T. **2006**. Influence of molecular parameters on the sink effect in test chambers. *Indoor Air*, 16:158-165.

US EPA **2001**. Diazinon revised risk assessment and agreement with registrants. United States Environmental Protection Agency. Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7506C).

US EPA RED, **2006a**. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Cypermethrin – Case No. 2130. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Available from: www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/cypermethrin_red.pdf. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Report EPA-HQ-OPP-2005-0293-0036. 2006. 117 p.

US EPA RED, **2006b**. Reregistration Eligibility Decision (RED) for Permethrin – Case No. 2510. Prevention, Pesticides and Toxic Substances. Available from: www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/permethrin_red.pdf. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency. Report EPA 738-R-06-017. 2006. 195 p.

US EPA. **2000**. Chlorpyrifos revised risk assessment and agreement with registrants. United States Environmental Protection Agency. Prevention, Pesticides and Toxic Substances (7506C).

Vandentorren S., Zeman F., Oleko A., Sarter H., Bidondo M.L., Tack K., Morin L., Floch-Barnaud A., Le Moal J., Boudet C. **2011**. Dosages du bisphénol A et des phtalates chez les femmes enceintes : résultats de l'étude pilote Elfe, 2007. Bull. Epidemiol. Hebd., 25:285-292.

Vermeire T., MacPhail R., Waters M., **2003**. Integrated human and ecological risk assessment: a case study of organophosphorous pesticides in the environment. Hum. Ecol. Risk Assess., 9:343-357.

Vesin A., Bouchoux G., Quivet E., Temime-Roussel B., Wortham H. **2012**. Use of the HS-PTR-MS for online measurements of pyrethroids during indoor insecticide treatments. Anal. Bioanal. Chem., 403(7):907-1921.

Vesin A., Quivet E., Temime-Roussel B., Wortham H. **2013**. Indoor transfluthrin concentration levels during the application of electric vaporisers using a Proton-transfer-reaction Mass Spectrometer. Atmos. Environ., 65:123–128.

Vijverberg H.P.M., van den Bercken J. **1990**. Neurotoxicological effects and the mode of action of pyrethroid insecticides. Crit. Rev. Toxicol., 21:105-126.

Vlasenko A., Macdonald A.M., Sjostedt S.J., Abbatt J.P.D. **2010**. Formaldehyde measurements by Proton transfer reaction – Mass Spectrometry (PTR-MS): correction for humidity effects. Atmos. Meas. Tech., 3:1055–1062

Waddell B.L., Zahm S.H., Baris D., Weisenburger D.D., Holmes F., Burmeister L.F., Cantor K.P., Blair A. **2001**. Agricultural use of organophosphate pesticides and the risk of non- Hodgkin's lymphoma among male farmers (United States). Cancer Causes Control, 12:509-17.

Wallace J.C., Brzuzy L.P., Simonich S.L., Visscher S.M., Hites R.A. **1996**. Case study of organochlorine pesticides in the indoor air of a home. Environ. Sci. Technol., 30:2715-2718.

Waring M.S., Siegel J.A. **2007**. An evaluation of the indoor air quality in bars before and after a smoking ban in Austin, Texas. J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol., 17:260–268.

Warneke C., van der Veen C., Luxembourg S., de Gouw J.A., Kok A. **2001**. Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *Int. J. Mass Spectrom.*, 207:167-182.

Weschler C.J. **2009**. Changes in indoor pollutants since the 1950s. *Atmos. Environ.*, 43:153-169.

Weschler C.J. **2011**. Chemistry in indoor environments: 20 years of research. *Indoor Air*, 21:205-218.

Weschler C.J., Nazaroff W.W. **2008**. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmos. Environ.*, 42:9018 - 9040.

Weschler C.J., Nazaroff W.W. **2010**. SVOC partitioning between the gas phase and settled dust indoors. *Atmos. Environ.*, 44:3609–20.

Weschler C.J., Wisthaler A., Cowlin S., Tamás G., Strøm-Tejsen P., Hodgson A.T., Destailhats H., Herrington J., Zhang J., Nazaroff W.W. **2007**. Ozone-initiated chemistry in an occupied simulated aircraft cabin. *Environ. Sci. Technol.*, 41:6177-6184.

Whitemore R.W., Immerman F.W., Camann D.E., Bond A.E., Lewis R.G., Schaum J.L. **1994**. Non-occupational exposure to pesticides for residents of two US cities. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26:47-59.

Whyatt R.M., Barr D.B., Camann D.E., Kinney P.L., Barr J.R., Andreuws H.F., Hoepner L.A., Garfinkel R., Hazi Y., Reyes A., Ramirez J., Cosme Y., Perera F.P. **2003**. Contemporary-Use Pesticides in Personal Air Samples during Pregnancy and Blood Samples at Delivery among Urban Minority Mothers and Newborns. *Environ. Health Perspect.*, 111:749-756.

Whyatt R.M., Camann D.E., Kinney P.L., Reyes A., Ramirez J., Dietrich J., Diaz D., Holmes D., Perera F.P. **2002**. Residential Pesticide Use during Pregnancy among a Cohort of Urban Minority Women. *Environ Health Perspect.*, 110(5):507-514.

Whyatt R.M., Garfinkel R., Hoepner L.A., Holmes D., Borjas M., Williams M.K., Reyes A., Rauh V., Perera F.P., Camann D.E. **2007**. Within- and between-home variability in indoor air insecticide levels during pregnancy among an inner-city cohort from New York city. *Environ. Health Perspect.*, 115:383-389.

Williams M.K., Barr D.B., Camann D.E., Cruz L.A., Carlton E.J., Borjas M., Reyes A., Evans D., Kinney P.L., Whitehead Jr. R.D., Perera F.P., Matsoanne S., Whyatt R.M. **2006**. An intervention to reduce residential insecticide exposure during pregnancy among an inner-city cohort. *Environ. Health Perspect.*, 114(12):1684-1689.

Williams M.K., Rundle A., Holmes D., Reyes M., Hoepner L.A., Barr D.B., Camann D.E., Perera F.P., Whyatt R.M. **2008**. Changes in pest infestation levels, self-reported pesticide use, and permethrin exposure during pregnancy after the 2000–2001 U.S. Environmental Protection Agency restriction of organophosphates. *Environ. Health Perspect.*, 116:1681-1688.

Wilson N.K., Chuang J.C., Iachan R., Lyu C., Gordon S.M., Morgan M.K., Özkaynak H., Sheldon L.S. **2004**. Design and sampling methodology for a large study of preschool children's aggregate exposures to persistent organic pollutants in their everyday environments. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 14:260–274.

Wilson N.K., Chuang J.C., Morgan M.K., Lordo R.A., Sheldon L.S. **2007**. An observational study of the potential exposures of preschool children to pentachlorophenol, bisphenol-A, and nonylphenol at home and daycare. *Environ. Res.*, 103:9–20.

Wilson N.K., Strauss W.J., Iroz-Elardo N., Chuang J.C. **2010**. Exposures of preschool children to chlorpyrifos, diazinon, pentachlorophenol, and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over 3 years from 2003 to 2005: A longitudinal model. *J. Expo. Sci. Environ; Epidemiol.* 20:546–558.

Wisthaler A., Strom-Tejsen P., Fang L., Arnaud T.J., Hansel A., Märk T.D., Wyon D.P. **2007**. PTR-MS assessment of photocatalytic and sorption-based purification of recirculated cabin air during simulated 7-h flights with high passenger density. *Environ. Sci. Technol.*, 41:29-234

Wolkoff P. **1998**. Impact of air velocity, temperature, humidity and air on long-term VOC emissions from building products. *Atmos. Environ.*, 32:2659-2668.

Wolkoff P., Schneider T., Kildesø J., Degerth R., Jaroszewski M., Schunk H. **1998**. Risk in cleaning: chemical and physical exposure. *Sci. Tot. Environ.*, 215:135-156.

Wu X.M., Apte M.G., Maddalena R., Bennett D.H. **2011**. Volatile organic compounds in small- and medium-sized commercial buildings in California. *Environ. Sci. Technol.*, 45:9075–9083.

Xue J., Zartarian V., Moya J., Freeman N., Beamer P., Black K., Tulse N., Shalat S. **2007**. A meta-analysis of children's hand-to-mouth frequency data for estimating non-dietary ingestion exposure *Risk Anal*, 27:411-420

Yamamoto, N., Shendell, D.G., Winer, A.M., Zhang, J. **2010**. Residential air exchange rates in three major US metropolitan areas: results from the relationship among indoor, outdoor, and personal air study 1999-2001. *Indoor Air*, 20:85-90.

Yoshida T. **2009**. Simultaneous determination of 18 pyrethroids in indoor air by gas chromatography / mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 1216:5069-5076.

Yoshida T., Matsunaga I., Oda H. **2004**. Simultaneous determination of semivolatile organic compounds in indoor air by gas chromatography–mass spectrometry after solid-phase extraction. *J. Chromatogr. A*, 1023:255–269.

Yusà V., Coscollà C., Mellouki W., Pastor A., de la Guardia M., **2009**. Sampling and analysis of pesticides in ambient air. *J. Chromatogr. A*, 1216(15):2972-2983

Zeghnoun A., Dor F., Kirchner S., Gregoire A., Lucas J.P. **2008**. Estimation du temps passé à l'intérieur du logement de la population française. *OQAI*.

Zhang Y., Luo X., Wang X., Qian K., Zhao R. **2007**. Influence of temperature on formaldehyde emission parameters of dry building materials. *Atmos. Environ.*, 41(15):3203–3216.

Zhang, J.F., Smith, K.R. **2003**. Indoor air pollution: a global health concern. *British Med. Bull.*, 68:209–225.

Zhao B., Wu J. **2007**. Particle deposition in indoor environments: Analysis of influencing factors. *J. Hazard. Mat.* 147:439–448.

Zhao J., Zhang R. **2004**. Proton transfer reaction rate constants between hydronium ion (H_3O^+) and volatile organic compounds. *Atmos. Environ.*, 38:2177–2185.

Zheng T., Blair, A., Zhang Y., Weisenburger D.D., Zahm S.H. **2002**. Occupation and risk of non-Hodgkin's lymphoma and chronic lymphocytic leukemia, *J. Occup. Environ. Med.*, 44:469-474.

Zheng T., Zahm S.H., Cantor K.P., Weisenburger D.D., Zhang Y., Blair A. **2001**. Agricultural exposure to carbamate pesticides and risk of non-Hodgkin lymphoma. *J. Occup. Environ. Med.*, 43:641-649.

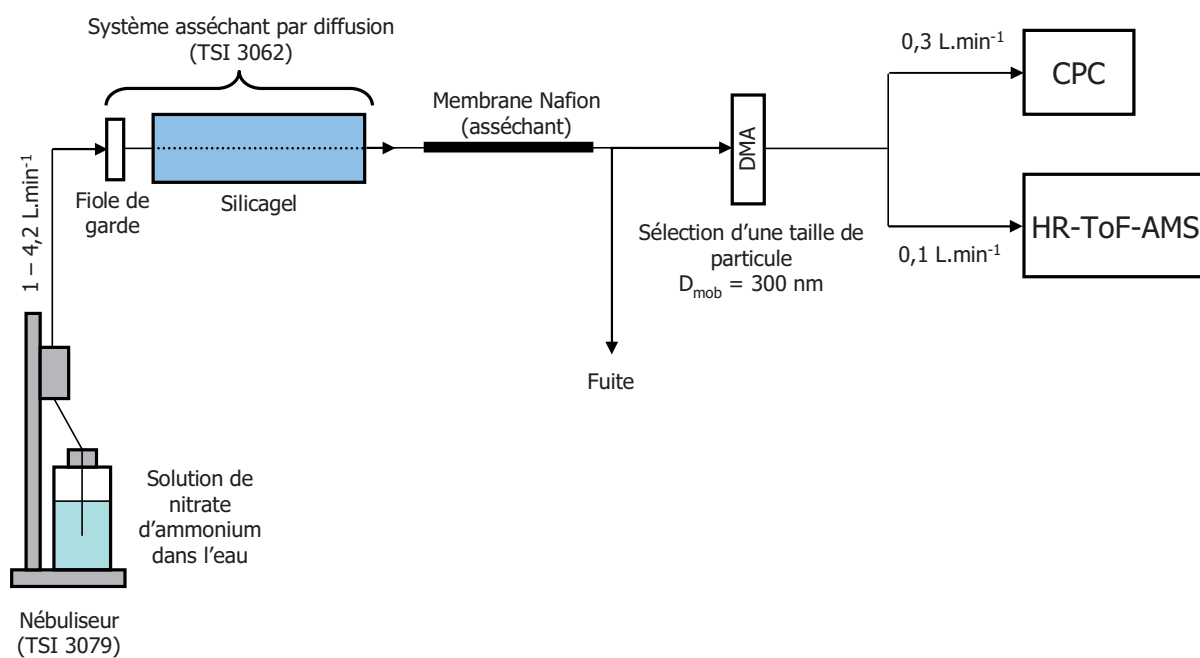
Zota A., Adamkiewicz G., Levy J.I., Spengler J.D. **2005**. Ventilation in public housing: implications for indoor nitrogen dioxide concentrations. *Indoor Air*, 15(6):393-401.

Zuraimi M.S., Roulet C.A., Sekhar S.C., Cheong K.W., Wong N.H., Lee K.H. **2006**. A comparative study of VOCs in Singapore and European office buildings, *Build. Environ.*, 41:316-329.

ANNEXES

Annexe 1

Montage BFSP pour la mesure de routine de l'efficacité d'ionisation



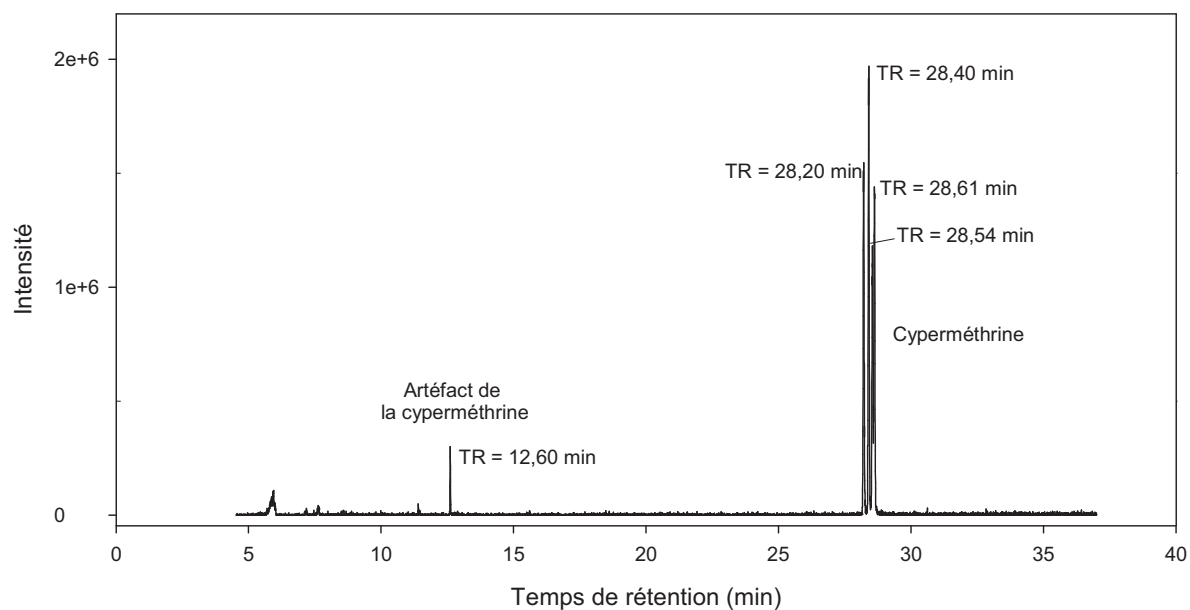
Annexe 2

Chromatogrammes de la phase liquide des sprays commerciaux, extraits aux ions de référence choisis pour les nouvelles tables de fragmentation

1. Chromatogramme Cobra

Cyperméthrine

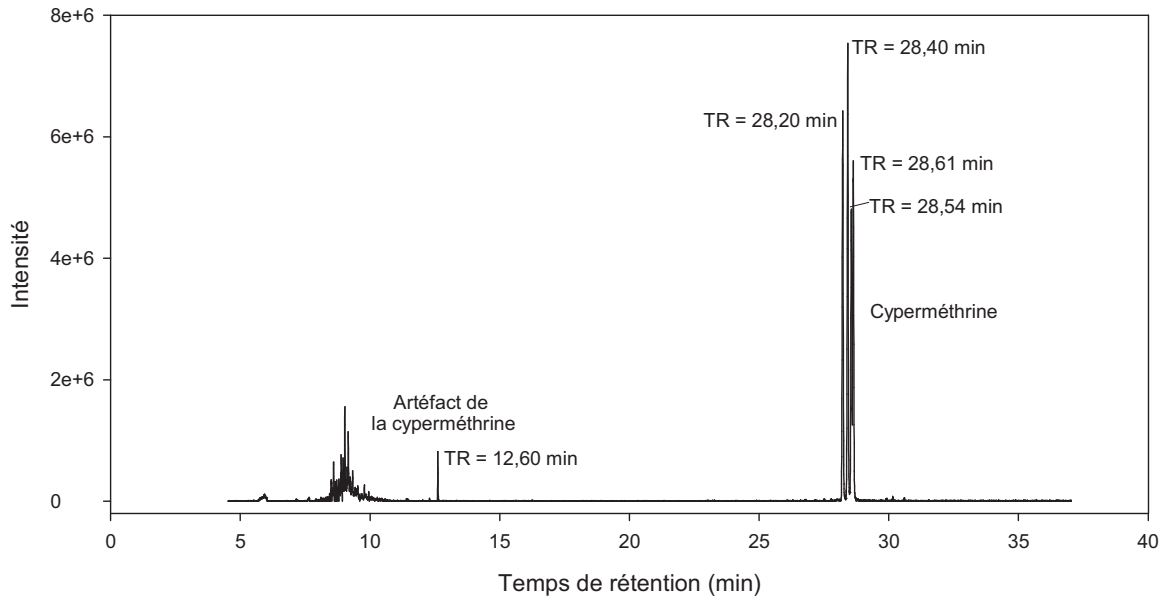
Cobra - extraction de l'ion m/z 181 correspondant à l'ion de référence utilisé pour la cyperméthrine



2. Chromatogrammes Casino

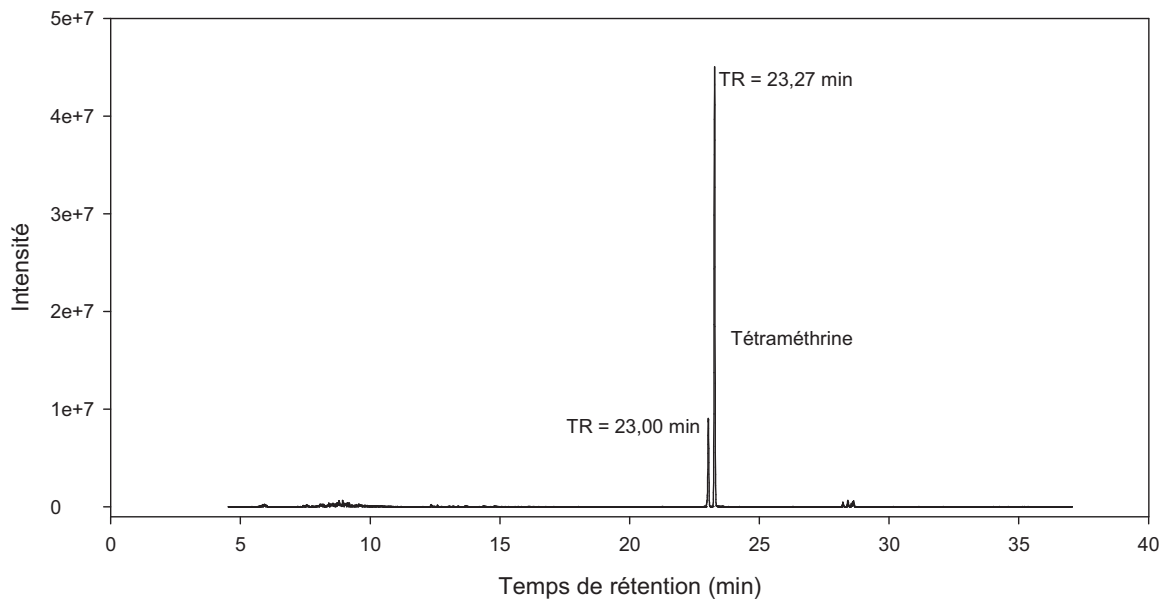
Cyperméthrine

Casino - extraction de l'ion m/z 181 correspondant à l'ion de référence utilisé pour la cyperméthrine



Tétraméthrine

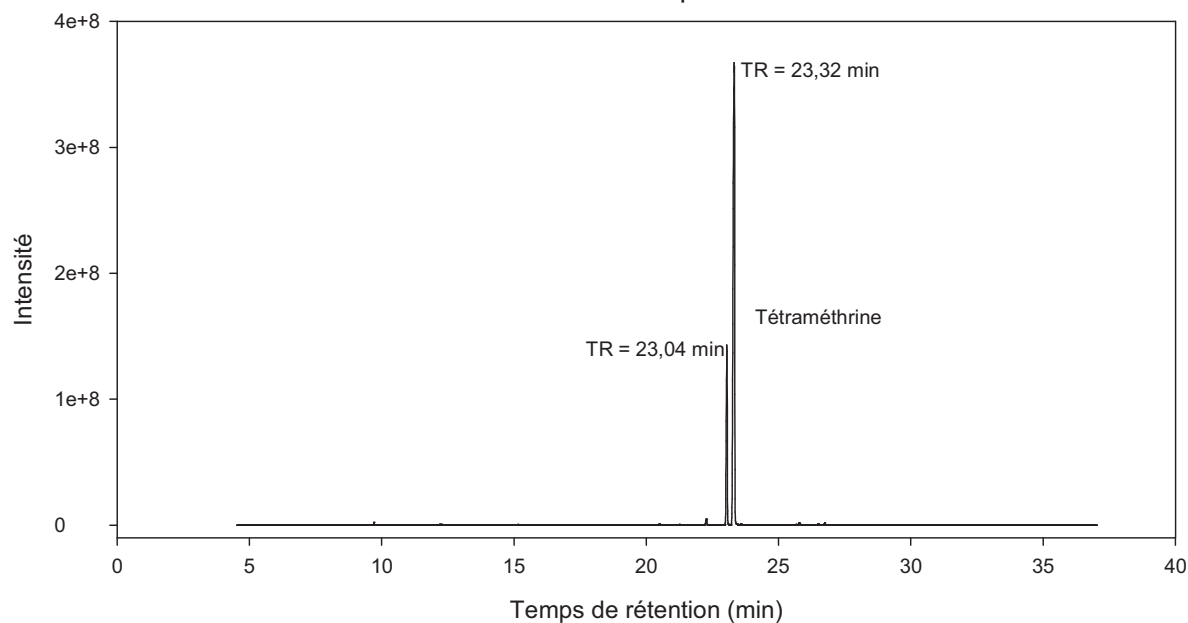
Casino - extraction de l'ion m/z 164 correspondant à l'ion de référence utilisé pour la tétraméthrine



3. Chromatogrammes Caussade

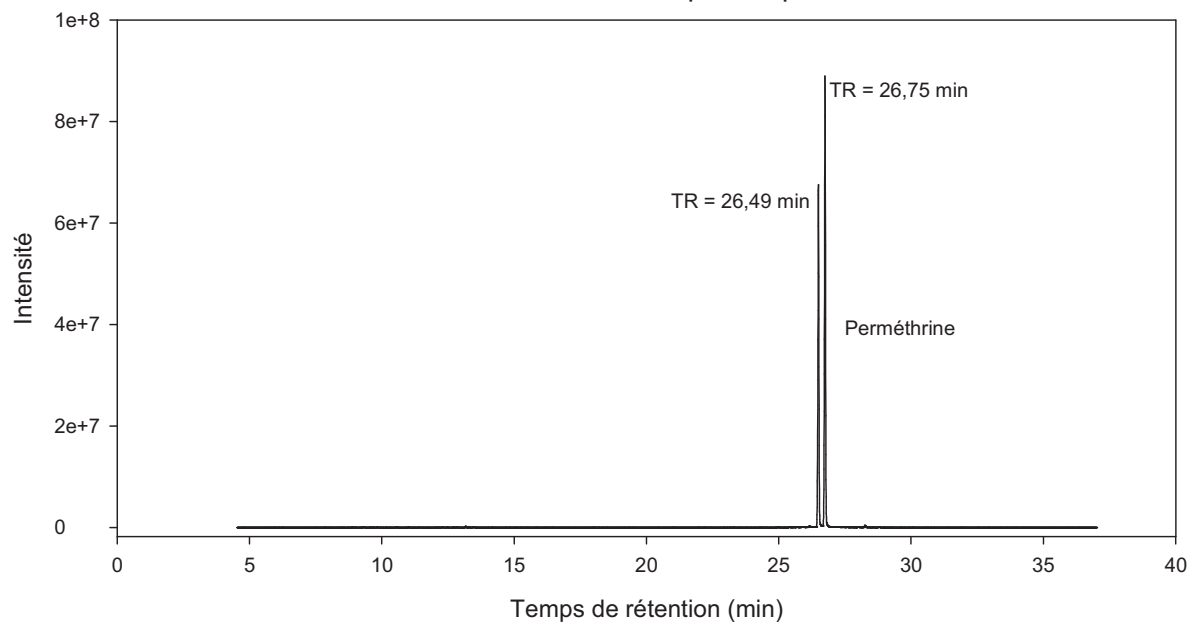
Tétraméthrine

Caussade - extraction de l'ion m/z 164 correspondant à l'ion de référence utilisé pour la tétraméthrine



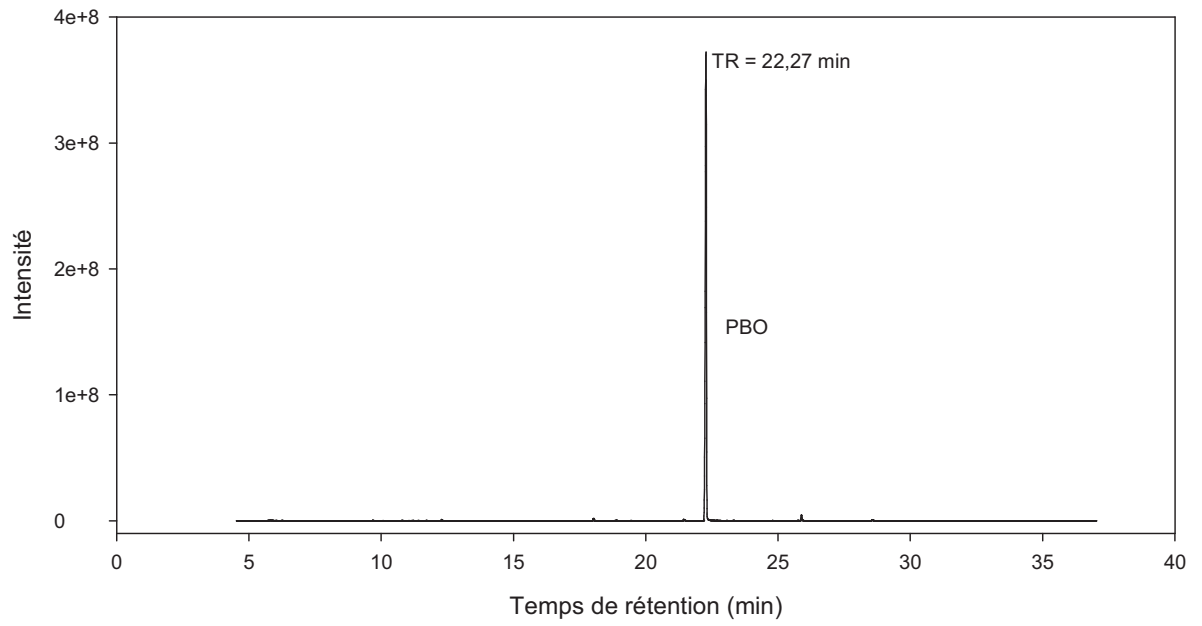
Perméthrine

Caussade - extraction de l'ion m/z 183 correspondant à l'ion de référence utilisé pour la perméthrine



PBO

Caussade - extraction de l'ion m/z 176 correspondant
à l'ion de référence utilisé pour le PBO



Annexe 3

Conditions des scénarii d'exposition dans ConsExpo pour l'évaluation des doses d'exposition suite à l'application des sprays

Données du scénario général		
Fréquence d'utilisation	1	jour ⁻¹
Poids de la personne exposée	70 ou 15	kg
Données de la voie d'exposition par inhalation de sprays		
Durée de la pulvérisation du spray	3	s
Durée de l'exposition	1	h
Volume de la pièce	32,3	m ³
Hauteur de la pièce	2,5	m
TRA	0,5	h ⁻¹
Taux de génération du spray ^a	2,2	g.s ⁻¹
Fraction dans le compartiment air ^a	0,3	s.u.
Fraction en masse des composés non volatils ^b		%
Fraction en masse de la substance active ^b		%
Diamètre de coupure ^a	20	µm
Diamètre de la distribution initiale (normale)	6	µm
Déviatoin standard de la distribution	3	µm
Données concernant la fraction d'exposition		
Fraction inhalée	100	%
Volume respiratoire	36,4 ou 13,4	m ³ .jour ⁻¹
Fraction ingérée	0	%

^a données par défaut recommandées par [Delmaar et Bremmer \(2009\)](#)

^b données rassemblées dans le tableau suivant :

	Cobra	Casino	Caussade
Fraction en masse des composés non volatils (%)	0,22	0,65	0,6625
Fraction en masse de la cyperméthrine (%)	0,22	0,4	
Fraction en masse de la tétraméthrine (%)		0,25	0,3
Fraction en masse de la perméthrine (%)			0,05
Fraction en masse du PBO (%)			0,25

Résumé / Abstract

Le comportement dynamique des substances actives pendant l'épandage de produits insecticides ménagers commerciaux dans les atmosphères intérieures (niveaux de concentration, persistance, phénomènes d'élimination) nécessite le développement et l'adaptation de procédures analytiques de mesure en ligne ayant une résolution temporelle élevée. Un HS-PTR-MS (*High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer*) et un HR-ToF-AMS (*High Resolution Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer*) ont par conséquent été utilisés pour mesurer les contaminants à la fois en phase gazeuse et particulaire. Les substances actives ciblées par cette étude appartiennent à la famille des pyréthrinoïdes, présentes dans différentes formulations commerciales regroupant à la fois des diffuseurs électriques et des sprays aérosols, qui ont été appliqués dans une pièce d'étude à échelle 1, simulant une atmosphère réelle dans la maison expérimentale MARIA du Centre Scientifique et Technique du Bâtiment. Les résultats de ces mesures montrent des pics de concentration compris entre 1,5 et 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, après 8 heures de branchement des diffuseurs électriques. Les pics de concentration des substances actives après l'application des sprays peuvent atteindre plusieurs dizaines de $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. La ventilation et la sédimentation des aérosols apparaissent comme des mécanismes majeurs d'élimination des polluants du compartiment air. Par ailleurs, une distribution importante des substances actives entre la phase gazeuse et les surfaces de la pièce (murs, sol, plafond, particules en suspension et poussières) est observée expérimentalement et par la modélisation. Enfin, les additifs de formulation montrent une importance significative, en particulier pour les diffuseurs électriques à recharge liquide. L'évaluation de l'exposition par inhalation aux produits insecticides étudiés montre qu'il n'existe a priori pas de risque pour la santé. Néanmoins, une évaluation intégrée, prenant en compte toutes les voies d'exposition est nécessaire avant de conclure à une absence de risque sanitaire.

Mots clés : pyréthrinoïdes, HS-PTR-MS, HR-ToF-AMS, atmosphère intérieure, insecticides

The dynamic behaviour of the active substances during the application of commercial household insecticide products in indoor atmospheres (concentration levels, persistence, elimination mechanisms) requires the development of the adaptation of on-line analytical procedures with high time resolution. A HS-PTR-MS (High Sensitivity Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometer) and a HR-ToF-AMS (High Resolution Aerosol Time-of-Flight Mass Spectrometer) have therefore been used to measure contaminants both in the gaseous and particulate phase. The active substances targeted by this study belong to the pyrethroids, which are present in different commercial formulations like electric vaporizers and sprays that were applied in a full-scale test room simulating a real atmosphere in the experimental house MARIA of the French scientific and technical centre for building. The results of these measurements show that peak concentrations during a 8h-emission of electric vaporizers range from 1,5 et 8,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The peak concentrations of active substances during spraying can reach several dozens of $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Ventilation and deposition of aerosols are major elimination mechanisms of pollutants from the air compartment. Moreover, an important distribution of active substances between the gaseous phase and the surfaces of the room (walls, floor, ceiling, suspended particles and dust) is observed experimentally and through the modelling. Finally, additives of formulation show their significance, especially for the liquid refills of electric vaporizers. The evaluation of inhalation exposure to the studied insecticide products show that adverse effects are not likely to occur. Nevertheless, to conclude that these products are safe, it is necessary to perform an integrated evaluation, taking into account all exposure routes.

Key words: pyrethroids, HS-PTR-MS, HR-ToF-AMS, indoor atmosphere, insecticides